

**UNTERSUCHUNGEN DER KOMPLEXBILDUNG
ZWEIWERTIGER KATIONEN IM MIKROSEKUNDEN-
BEREICH MIT EINER STOSSWELLENAPPARATUR**

von

GERHARD PLATZ

aus Nürnberg

1973 № 398

UNTERSUCHUNGEN DER KOMPLEXBILDUNG
ZWEIWERTIGER KATIONEN IM MIKRO-
SEKUNDENBEREICH MIT EINER STOSS-
WELLENAPPARATUR

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Gerhard Platz
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21. 2. 1973

Dekan: Prof. Dr. W. Heumann
Erstberichterstatter: Dr. H. Hoffmann
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke

Diese Arbeit wurde von Ende 1968 bis Ende 1972
im Institut für Physikalische Chemie I der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.
Ich danke dem Institutsleiter, Herrn Professor
Dr. W. Jaenicke, und dem Leiter der Arbeit,
Herrn Dr. H. Hoffmann, für das gute Arbeits-
verhältnis.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Die Stoßwellenapparatur	5
1. Beschreibung der Apparatur	5
2. Störungen der Apparatur und Grenzen des Meßbereiches	13
II. Auswertung kinetischer Messungen	19
1. Relaxationsverfahren	19
2. Bestimmung der Relaxationszeiten mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehler- quadrate	21
3. Beeinflussung der Auswertung durch nichtlineares Verhalten der Meßanordnung	24
4. Auswertung eng zusammenliegender Relaxationszeiten	27
III. Berechnung der Relaxationsamplituden	29
1. Beschreibung der allgemeinen Lösung	29
2. Die Matrizen der Eigenvektoren	34
3. Amplitudenanalyse bei Leitfähigkeits- messungen	41
IV. Kinetische Untersuchungen an methanolischen Lösungen von Metall-(2)-Chloriden der Elemente Mangan, Eisen und Kobalt	42

	Seite
1. Allgemeines	42
2. Mechanismus und Relaxationszeit	43
3. Die Relaxationsamplituden des Assoziationsmechanismus	46
4. Messungen und Ergebnisse	51
V. Kinetische Untersuchungen am Magnesium und am Zink	60
1. Überblick	60
2. Magnesiumtrifluorazetat	62
3. Magnesiumazetat in Methanol	63
4. Zinkchlorid in Methanol	69
5. Untersuchungen der Chelatbildung in wässrigen Lösungen des Magnesiummalonates und des Magnesiumtartrates	75
VI. Diskussion	81
VII. Zusammenfassung	90
Literatur	III



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548408_0105

Einleitung

Der Zeitbereich, in dem Ionenreaktionen in flüssiger Phase ablaufen, beginnt bei einigen Nanosekunden und ist nach oben hin nicht zu begrenzen. Die schnellsten diffusionskontrollierten Prozesse erreichen die untere Grenze. Besonders langsame Ionenreaktionen findet man beispielsweise bei manchen Umsetzungen starker Komplexe.

Zur weitgehenden Aufklärung der Thermodynamik und Kinetik dieser Prozesse ist es notwendig, im ganzen Zeitbereich kinetische Messungen durchzuführen.

Es sind seit einigen Jahren Methoden bekannt, die es gestatten, auch schnelle chemische Vorgänge in flüssiger Phase zu verfolgen. Reaktionen, deren Relaxationszeiten langsamer als 500 Mikrosekunden sind, lassen sich gut mit der von Strehlow und Becker¹⁾ entwickelten Drucksprungapparatur beobachten. Die Berstdauer einer Platzmembran und Störungen durch Kavitationen begrenzen das zeitliche Auflösungsvermögen dieser Geräte. Messungen im diffusionsbestimmten Bereich bis hin zu Bruchteilen von Mikrosekunden gelingen in hochkonzentrierten Lösungen mit Ultraschallapparaturen²⁾, deren Herstellung und Bedienung jedoch schwierig und zeitraubend ist. Die Temperatursprungmethode³⁾ und die Feldsprungmethode⁴⁾ sind nicht zur Untersuchung aller Ionenreaktionen geeignet, da hierbei oft nur optische Messungen und wegen der unvermeidlichen elektrischen Störungen keine Leitfähigkeitsmessungen gelingen.

A. Jost⁵⁾ entwickelte eine Stoßwellenapparatur für Flüssigkeiten analog einer für Gasstoßwellen: Hoch- und Niederdruckteil des Stoßrohres sind mit Flüssigkeit gefüllt. Diese Apparatur ist sehr unhandlich, da man zur Aufsteilung der Kompressionswellen zur Stoßwelle Berstdrucke von etwa 1000 atm benötigt; es lassen sich damit aber Relaxationszeiten von einer Mikrosekunde bis zu einer Millisekunde messen. Mit gasgefülltem Hochdruckteil wurde diese Apparatur von H. Hoffmann zu Relaxationsmessungen verwendet⁶⁾.

K. Pauli⁷⁾ entwarf nach einer Idee von W. Eisenmenger⁸⁾ eine Druckwellenapparatur, bei der Hochdruckteil und Berstmembran von einer Flachspule mit anliegender Kupfermembran ersetzt werden. Die Entladung eines Hochspannungskondensators über die Spule erzeugt eine abstoßende Kraft zwischen Flachspule und Membran. Der Drucksprung wird an die angrenzende Flüssigkeit weitergegeben. Die Meßdauer dieser Apparatur ist bisher auf drei bis fünfzehn Mikrosekunden begrenzt.

Deshalb war es sinnvoll, eine weitere zuverlässige Apparatur zu entwickeln, die Messungen vom Mikrosekundenbereich bis möglichst weit in den Meßbereich der Drucksprungapparatur erlaubt und die leicht und angemessen schnell zu bedienen ist: In einem gasgefüllten Stoßrohr entsteht eine Stoßwelle aus Kompressionswellen nach wesentlich kürzerem Laufweg und bei wesentlich niedrigerem Berstdruck als in einem flüssigkeitsgefüllten Rohr. Man erzeugt nun die Stoßwelle in der Flüssigkeit, indem man eine Gasstoßwelle unmittelbar auf die Oberfläche der Flüssigkeit laufen läßt. Mit dieser Apparatur gelingen nun tatsächlich Messungen im genannten Zeitbereich bei Temperaturen von unter - 30 °C bis etwa + 40 °C. Erstmals wurde diese Methode von F. A. Flook

und D. F. Hornig⁹⁾ zur experimentellen Bestimmung der Stoßfrontdicke in Flüssigkeiten verwandt.

Zur Zeit interessieren besonders zwei Arten von Ionenreaktionen, nämlich die Chelatbildung mehrzähliger Liganden mit einem Kation in Wasser und die Assoziation einfach geladener Anionen an zweiwertige Kationen in verschiedenen Lösungsmitteln. Da Untersuchungen an diesen Systemen bisher zwangsläufig zum großen Teil mit Drucksprungapparaturen durchgeführt wurden, war die Auswahl der Reaktionspartner sehr begrenzt.

Der Assoziationsmechanismus einwertiger Anionen mit zweiwertigen Kationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln wurde bisher hauptsächlich am Nickel untersucht¹⁰⁾.¹¹⁾ Es konnte gezeigt werden, daß die Abspaltung eines Solvatmoleküles aus der inneren Koordinationshülle des Kations den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Komplexbildung darstellt. Mit der Stoßwellenapparatur konnten solche Messungen an verschiedenen Kationen und Anionen durchgeführt werden. Als Lösungsmittel wurde Methanol gewählt. Sie sollten zur Klärung der Frage dienen, ob oder wie weit dieser von Eigen¹²⁾ gefundene Assoziationsmechanismus für diese Systeme gilt.

Die Chelatbildung von Malonsäure und ihren Derivaten mit zweiwertigen Nickelionen wurde von U. Nickel¹³⁾ sehr sorgfältig gemessen. Die meisten anderen Metall-2-Ionen sind für die Drucksprungapparatur zu schnell. K. Pauli¹⁴⁾ untersuchte deshalb mit seiner elektromagnetischen Druckwellenapparatur Kobalt(2)-Chelate. Mit der Stoßwellenapparatur wurde nun die Chelatbildung am Magnesiumion untersucht. Dieses Ion ist zur Aufklärung des Mechanismus besonders interessant, da es absolut kugelförmig ist und auch keine d-Elektronen besitzt.

I. Die Stoßwellenapparatur

Bereits im Jahre 1860 führte Riemann¹⁵⁾ die Integration der partiellen Differentialgleichungen durch, die eine instationäre Strömung beschreiben. Eine umfassende mathematische Behandlung der Stoßwellen wurde bald darauf von Hugoniot¹⁶⁾ angegeben.

Ausführliche Darstellung der Theorie der Ausbreitung von stetigen Wellen und Stoßwellen findet man mit Literaturübersicht zum Beispiel bei H. Oertel¹⁷⁾ und bei E. F. Greene und J. P. Toennies¹⁸⁾.

1. Beschreibung der Apparatur

Die Apparatur besteht im Prinzip aus einem genau senkrecht stehenden Stoßrohr für Gasstoßwellen, dessen abgeschlossenes Ende die Oberfläche einer in das Rohr gefüllten Flüssigkeitssäule bildet (Abb. 1). Am unteren Ende der Flüssigkeitssäule variabler Höhe befindet sich eine plan gearbeitete Leitfähigkeitsmeßzelle, die durch eine dünne (ca. 0,1 bis 0,05 mm) Folie aus PVC oder anderem Kunststoff nach oben abgeschlossen ist.

Nach dem Bersten der Membran entsteht im Niederdruckteil nach genügend langem Laufweg eine Gasstoßwelle mit dem Druck p_2 . In den Hochdruckteil läuft eine Verdünnungswelle mit der Schallgeschwindigkeit des ruhenden Treibgases. Der Druck der Gasstoßwelle hängt von dem Druck im Niederdruckteil (p_1) und im Hochdruckteil (p_5) und außerdem bei idealem Gasverhalten nur noch von der Zahl der angeregten Freiheitsgrade (f) und der Schall-

geschwindigkeit (a) der beteiligten Gase ab. Er ist aus Gleichung (1) zu ermitteln. Abb. (2) zeigt die Druckverteilung in einem Stoßrohr zu einem Zeitpunkt nach der Entstehung der Stoßwelle.

$$p_5 = p_2 \cdot \left[\frac{\frac{f_1 a_1}{f_3 a_3} \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right)}{(2+f_1) \sqrt{1 + \frac{1+f_1}{2+f_1} \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right)}} \right]^{-(2+f_3)} \quad (1)$$

- Abbildung 1 siehe nächste Seite -

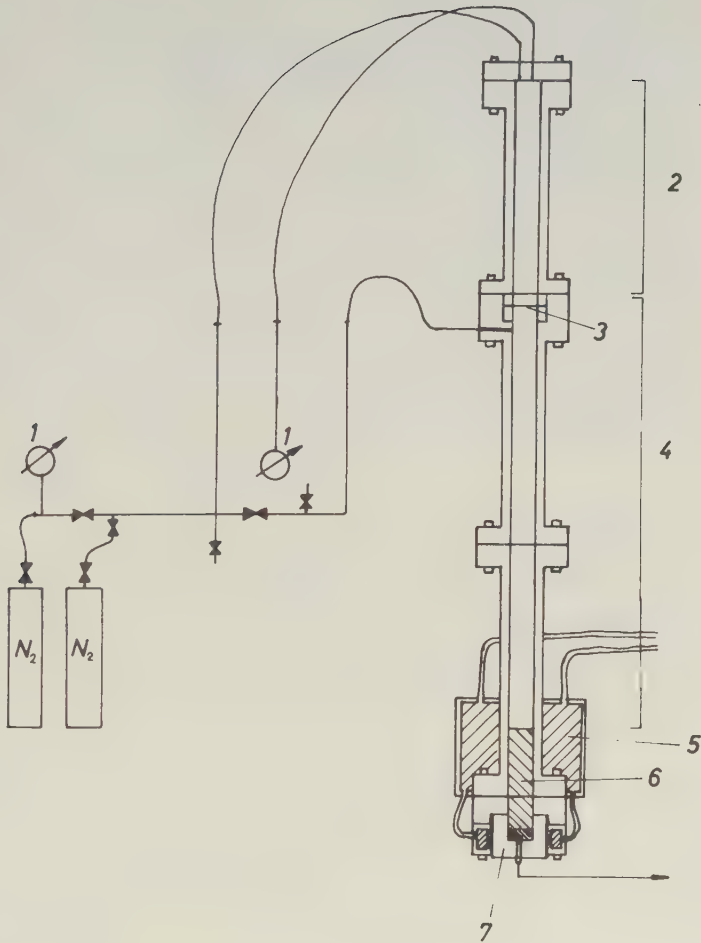


Abbildung 1: Stoßrohr

1 Manometer

2 Hochdruckteil

3 Membran

4 Niederdruckteil

5 Thermostatierblock

6 Flüssigkeitssäule

7 Meßzelle

Druckverlauf im Rohr

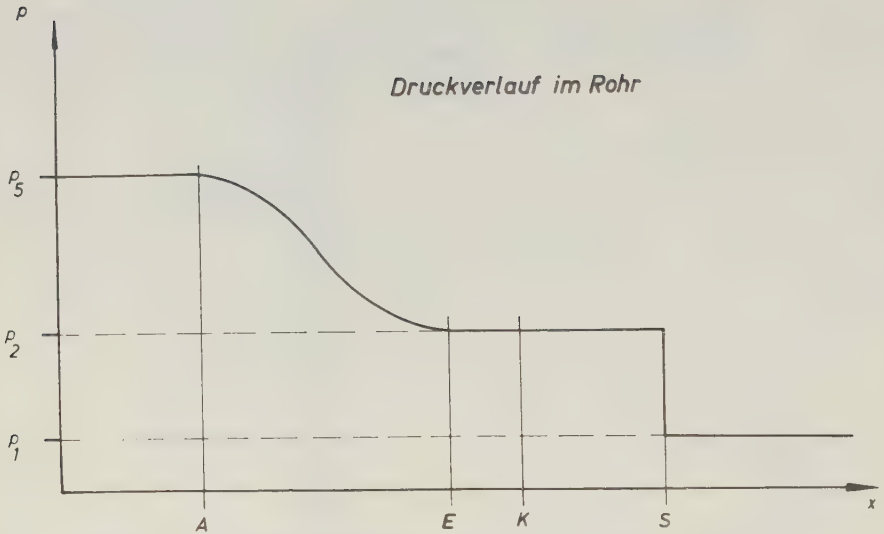


Abb. 2: Druckverlauf im Stoßrohr zu einem Zeitpunkt
nach dem Platzen der Membran

- A = Front der Expansionswelle
- E = Ende der Expansionswelle
- K = Kontaktfläche Treibgas / Laufgas
- S = Stoßfront

Die Stoßwelle mit dem Druck p_2 wird am oberen Ende der Flüssigkeitssäule wie an einem geschlossenen Ende reflektiert, wobei sich der Drucksprung etwas mehr als verdoppelt, wie es Gleichung (2) zeigt. In die Flüssigkeit läuft eine Stoßwelle mit

$$\frac{p_{2R}}{p_1} = \frac{p_2}{p_1} \frac{(f+3) - 1}{\frac{p_2}{p_1} + (f+1)} \quad (2)$$

dem Druck p_{2R} (p_{2R} = Druck hinter der reflektierten Stoßfront). Diese Flüssigkeitsstoßwelle wird am

geschlossenen Ende der Flüssigkeitssäule reflektiert, wobei sich der Drucksprung $p = p_{2R} - p_1$ verdoppelt. Dieser Drucksprung ist der die Gleichgewichtsverschiebung in der Meßzelle auslösende Parameter. Die Berechnung der damit gleichzeitig verbundenen Temperaturerhöhung, die die Verwendung der Apparatur als Temperatursprungapparatur in organische Lösungsmittel gestattet, darf wegen der geringen Stoßgeschwindigkeit adiabatisch reversibel erfolgen. Bei geeigneter Wahl der Rohrdimensionen und der Drucke herrschen hinter der einlaufenden und der reflektierten Gasstoßwelle konstante Zustände; das bedeutet, daß auch der Zustand unmittelbar hinter der einlaufenden und hinter der reflektierten Gas- und Flüssigkeitsstoßfront konstant bleibt. Man sollte also ein rechteckiges Druckprofil erhalten.

Um in der Flüssigkeit einen Drucksprung von möglichst großer Amplitude zu erhalten, ist es notwendig, den Druck p_1 im Niederdruckteil hoch zu wählen. Dadurch wird zwar nur eine schwache Gasstoßwelle mit kleiner Machzahl und geringer Strömungsgeschwindigkeit erzeugt, aber die Masse des komprimierten Gases im Niederdruckteil ergibt einen großen Drucksprung. Außerdem verhindert die geringe Strömungsgeschwindigkeit des Gases hinter der Stoßfront das Anwachsen der Strömungsgrenzschichten, die schließlich den konstanten Zustand hinter der Stoßfront stören. Da bei genügender Länge des Hochdruckteils der Druck in der Meßzelle so lange konstant bleibt, bis die zentrierte Expansionswelle, die aus der reflektierten Flüssigkeitsstoßwelle bei der Reflexion an der Mediengrenze Flüssigkeit - Gas entsteht, die Meßzelle erreicht, ergeben sich durch das Hin- und Herlaufen der Kompressions- und Expansionswellen eine Folge von rechteckförmigen Impulsen.

Der Anstieg des ersten Impulses ist am steilsten, da nur dieser durch eine Stoßwelle erzeugt wird. Die Dauer der Einzelimpulse kann durch die Höhe der Flüssigkeitssäule variiert und dem jeweiligen Relaxationsprozeß angepaßt werden. Die Stoßgeschwindigkeit im flüssigen Medium ist bei den verwendeten Drucken nahezu gleich der Schallgeschwindigkeit. Damit erhält man für die Plateaulänge:

$$t = \frac{2l}{c} \quad (3)$$

Die Länge l der Flüssigkeitssäule ist so zu wählen, daß etwa folgende Ungleichung gilt:

$$3\tau \leq 2l / c \leq 10\tau \quad (4)$$

(τ Relaxationszeit)

Abbildung 3 zeigt die Höhe des Drucksprungs in der Meßzelle als Funktion des Berstdruckes p_5 und des Vordrucks p_1 . Diese Funktion wurde für ein zweiatomiges ideales Gas berechnet.

- Abbildung 3 siehe nächste Seite -

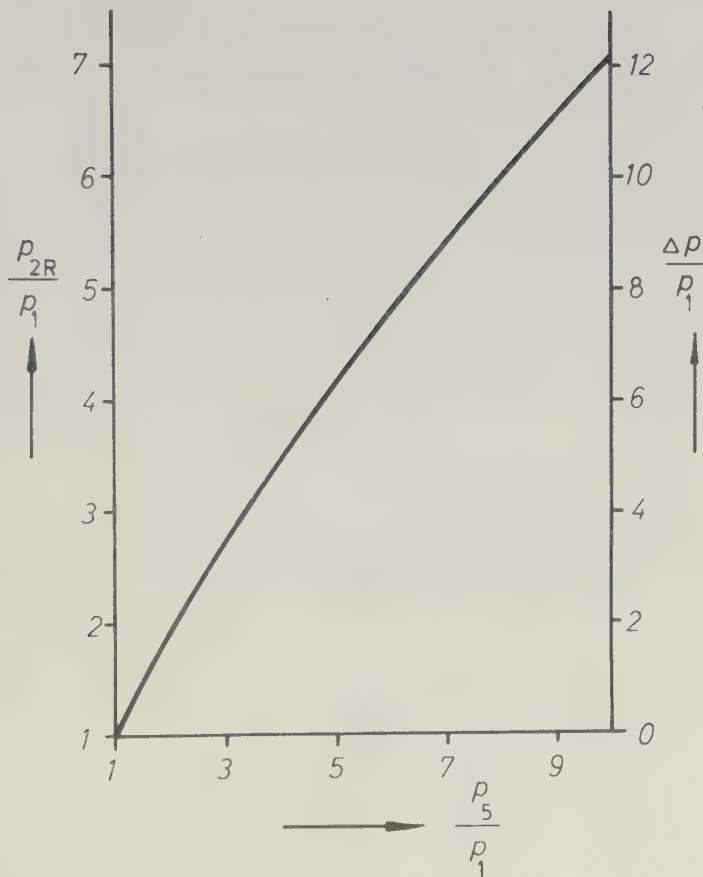


Abbildung 3:

Drucksprung $\frac{\Delta p}{p_1}$ als Funktion des Ausgangsdruckverhältnisses

Die Stoßwellenapparatur wurde aus Stahlrohren von 30 mm Innendurchmesser und 60 mm Außendurchmesser gebaut. Der Hochdruckteil ist 1 m lang, der Niederdruckteil 2,5 m. Die Dichtung zwischen den Stoßrohrteilen erfolgt mit O-Ringen. Abb. 4 zeigt die Konstruktion der Meßzelle. Es ist darauf zu achten, daß der Boden der Leitfähigkeitszelle plan gearbeitet ist, um einwandfreie Reflexion zu ermöglichen. Als Gasversorgung dienen 200 atm Bomben mit unge-reinigtem Stickstoff, die mit Hochdruckschläuchen mit dem Stoßrohr in Verbindung stehen. Zur Steuerung der Gaszufuhr dienen Kugelhähne. Die Verschraubung erfolgt mit Ermeto-Bauteilen.

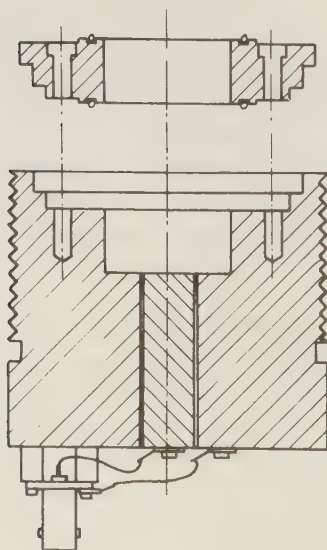


Abb. 4: Meßzelle

Nach dem Einschrauben der Meßzelle wird von oben Flüssigkeit bis zur gewünschten Höhe eingefüllt. Die Zelle und die ganze Flüssigkeitssäule werden dann thermostatisiert. Je nach der Größe des gewünschten Drucksprunges werden nun ein bis zwei 0,1 bis 0,2 mm starke Stahlmembranen zwischen Hoch- und Niederdruckteil verschraubt. Dann wird der Druck im Niederdruckteil vorgegeben. Dieser soll etwa 5 bis 30 atm betragen. Der Vordruck bringt auch in der Flüssigkeit vorhandene Gasbläschen zum Verschwinden, die bei der Messung stören würden. Schließlich wird der Druck im Hochdruckteil erhöht, bis die Membran platzt. Der dazu notwendige Überdruck beträgt 20 bis 120 atm. Das ergibt in der Zelle Drucksprünge bis über 100 atm, deren Höhe man aus Abb. 3 leicht annähernd berechnen kann.

Die Aufnahme des Signals erfolgt wie bei allen Drucksprungapparaturen mit Sender, Meßbrücke und Oszillograph. Die Auslösung des Oszillographenstrahls geschieht entweder intern oder durch einen etwa 50 cm oberhalb der Zelle außen am Rohr angebrachten Bariumtitanat-Kristall nach geeigneter Einstellung der Verzögerungszeit des Oszillographen. Die im Stahlrohr laufenden Schallwellen erzeugen einen sehr reproduzierbaren Triggerimpuls. Es können mehrere Messungen ohne Auswechseln der Zelle ausgeführt werden, da es ohne Schwierigkeiten gelingt, die Membrantrümmer mit einem kleinen Magneten aus dem Stoßrohr zu entfernen.

2. Störungen der Apparatur und Grenzen des Meßbereichs

Mit Drucksprungmethoden gelingt es nur dann, Relaxationszeiten zu messen, wenn der Druckanstieg kürzer oder wenigstens gleich der Relaxationszeit ist und wenn die Plateaustörungen kleiner sind als die Anfangsamplitude des Relaxationsprozesses.

Plateaustörungen haben zwei Hauptursachen, nämlich nicht schallhartes Verhalten des Stahlrohres und Eigenschwingungen von Stoßrohrteilen. Abb. 5a und 5b zeigen den zeitlichen Verlauf des Druckanstieges in einem 50 cm hoch mit Wasser gefüllten Stoßrohr mit der Wandstärke 1 cm. Der Druck wurde mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer der Firma Kistler gemessen. Die Schwingungen sind dabei Eigenschwingungen des Kristalles (400 kHz).

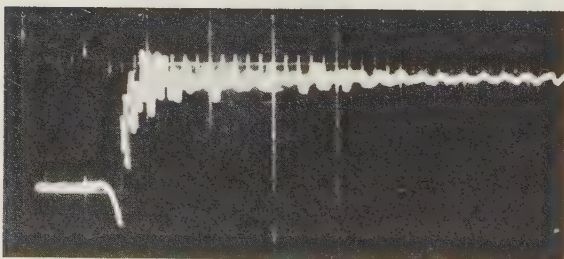
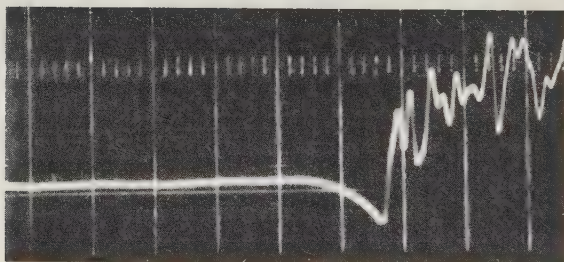


Abb. 5a: Druckverlauf 10 $\mu\text{sec/cm}$

5b: Druckverlauf 50 $\mu\text{sec/cm}$

Aus Abb. 5a und 5b ist ersichtlich, daß vor der Kompressionswelle eine Expansionswelle die Meßzelle erreicht. Der Anstieg der Kompressionswelle ist anfangs steil, flacht aber in der oberen Hälfte ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist leicht zu erklären. Durch im Rohrrinneren zunehmenden Druck wird das Stahlrohr etwas ausgedehnt. Wegen der höheren Schallgeschwindigkeit des Stahlrohres eilt diese Dehnung der Stoßfront in der Flüssigkeit voraus. In zunehmendem Abstand von der Stoßfront nimmt diese Expansion schnell ab. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, wobei die Flüssigkeit kurz vor dem Stoß eine Expansion und damit eine Druckverminderung erleidet. Hinter der Stoßfront kann der Druck seinen Endwert nicht sofort erreichen, da die Stoßwelle die Energie der Expansionswelle liefern muß, und da die Energienachlieferung nicht schneller als mit der Schallgeschwindigkeit hinter dem Stoß erfolgen kann. Verlängerung der Flüssigkeitssäule verstärkt diesen Effekt, die Verwendung akustisch weniger dichter Flüssigkeiten verringert ihn. Diese Störung ist fast ganz zu beseitigen, wenn man die Wandstärke vergrößert und die Länge der Flüssigkeitssäule möglichst verringert. Dies bestätigt die Deutung des Effektes, und dies ist auch der Grund, warum man die Länge des Druckimpulses dem jeweiligen Relaxationsprozeß anpassen muß.

Abb. 6 zeigt den mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle erhaltenen Druckimpuls nach Vergrößerung der Wandstärke (Thermostatierblock aus Stahl) und bei einer zwei cm langen Säule.

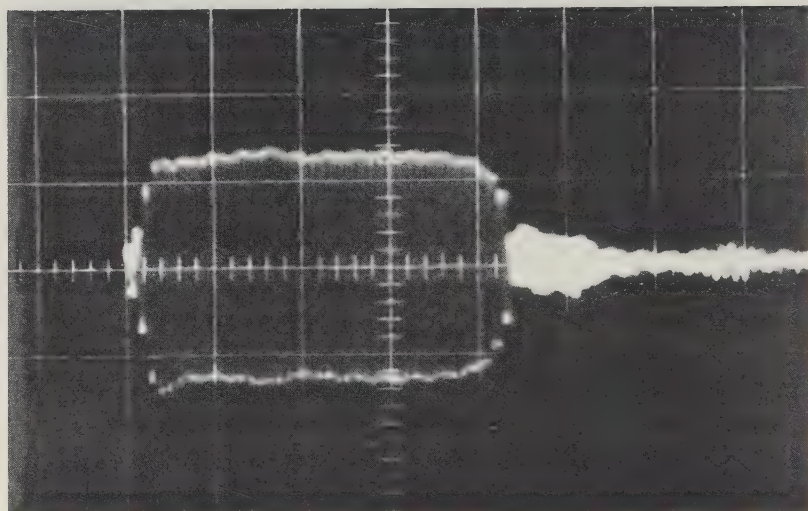


Abb. 6: Druckverlauf 5 $\mu\text{sec/cm}$

Führen Teile des Stoßrohres oder der Meßzelle, die mit der Flüssigkeit in Verbindung stehen, Schwingungen aus, werden diese auf das flüssige Medium übertragen. Dadurch wird der ursprünglich rechteckige Impuls ebenfalls verzerrt. Diese Störungen verschwinden durch sinnvolle Konstruktion des Rohres und der Meßzelle fast völlig. Insbesondere sind in der Meßzelle kleine Bauteile zu vermeiden, da diese besonders leicht schwingen.

Der Feldlinienverlauf in der Elektrodenumgebung bestimmt schließlich die Dauer des Druckanstieges. Je dünner die Isolierschicht zwischen der Mittelelektrode und dem Zellkörper ist, desto weniger weit reichen die Feldlinien in die Flüssigkeit. Dies sollte ein Weg sein, schnellere Anstiegszeiten zu erreichen. Die Versuche hierzu mußten scheitern, da die Kapazität des aus Elektrode und Zelle gebildeten Kondensators indirekt proportional mit dem Durchmesser der Isolierung steigt. Die Elektrode schwingt zwangsläufig nach dem Auftreffen der Stoßwelle. Das ergibt bei erhöhter Kapazität zunehmende zeitliche Kapazitätsänderungen, die von der Elektronik wie Leitfähigkeitsänderungen empfangen werden und dadurch die Messungen unmöglich machen. Die Zelle wirkt dabei wie ein Mikrophon. Ebenso brachte es keinen Erfolg, die Membran zur Begrenzung der Stromlinien sehr nahe an die Elektrode zu bringen.

Eine Elektrode von 12 mm Durchmesser und als Dielektrikum ein Glasrohr von 1 mm Wandstärke ergeben mit einem Membranabstand von 10 mm optimales Verhalten. Der Druckanstieg dauert etwa 1,5 μ sec.

Zur Bestimmung langsamerer Relaxationszeiten ist es notwendig, die Impulsdauer durch Zugabe von Flüssigkeit entsprechend zu verlängern. Dabei ist sehr darauf zu achten, daß stets die gesamte Säule gleichmäßig thermostatiert wird. Besteht nämlich in der Flüssigkeitssäule, beispielsweise durch Temperaturunterschiede bedingt, ein Gradient der akustischen Dichte, sinkt das Plateau mit der Zeit, wenn die akustische Dichte von unten nach oben abnimmt. Es steigt, wenn diese von unten nach oben hin zunimmt. Dies bewirkt bei Temperaturunterschieden von 5 bis 10 Grad bis zu 5 Prozent Plateauschräge über den ganzen Oszillo-

graphenschirm. Das täuscht aber bereits langsame Relaxationszeiten vor. Dieser Effekt ist bei einwandfreier Thermostatierung völlig verschwunden, wie es alle abgebildeten Aufnahmen zeigen. Aus dem gleichen Grund ist es auch unbedingt notwendig, in Zelle und Rohr die gleiche Flüssigkeit zu füllen, da sich bei verschiedenen flüssigen Medien die akustischen Dichten ρ_{1u_1} stark unterscheiden. In diesen Fällen ergeben sich Eigenschwingungen der Zellflüssigkeit und völlige Verzerrungen des Druckplateaus.

II. Auswertung kinetischer Messungen

1. Relaxationsverfahren

Eine ausführliche Beschreibung der Relaxationsmethoden ist bei M. Eigen und L. de Maeyer zu finden¹⁹⁾.

Verändert man bei einem im chemischen Gleichgewicht befindlichen System genügend schnell den Druck oder die Temperatur, so befindet sich das System nicht mehr im Gleichgewicht. Sind die Konzentrationsänderungen klein gegenüber den Gleichgewichtskonzentrationen, läßt sich die Geschwindigkeit, mit der sich das System dem neuen Gleichgewichtszustand nähert, bei einer Einstufenreaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\dot{\xi} = - \frac{1}{\tau} \xi \quad (5)$$

ξ ist die Reaktionslaufzahl, τ wird als Relaxationszeit definiert.

Bei Mehrstufenreaktionen und gekoppelten Reaktionen erhält man ein System linearer Differentialgleichungen, dessen Lösungen Summen von Exponentialfunktionen darstellen.

$$\xi_i = \sum a_{ij} e^{-\frac{t}{\tau_j}} \quad (6)$$

Die Zeitkonstanten τ_i sind die Relaxationszeiten. Man erhält sie experimentell direkt durch Auswertung der Oszillographenbilder. Die Relaxationszeiten sind eindeutig als Funktion der Gleichgewichtskonzentrationen und der Geschwindigkeitskonstanten darstellbar. Dies erlaubt in geeigneten Fällen die Bestimmung der Kinetik von Reaktionssystemen.

2. Bestimmung der Relaxationszeiten mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Das Oszillographenbild einer Drucksprungmessung ist bei rechteckigem Druckprofil immer als Summe von Exponentialfunktionen darstellbar:

$$y = \sum A_i e^{-t/\tau_i} + A_0 \quad (7)$$

Wenn sich die Relaxationszeiten mindestens um den Faktor Zehn unterscheiden, wird das Meßergebnis durch folgende Funktion angegeben:

$$y = A_0 + \sum A_i \quad \text{für } t = 0 \quad (8)$$

$$y = A_0 e^{-t/\tau} + Bt + C \quad \text{für } t > 0$$

$$\text{Mit } B = - \sum A_k / \tau_k \quad \text{und} \quad C = A_0 + \sum A_k$$

$\sum A_i$ ist die Summe der Amplituden aller Relaxationsprozesse, A_k und τ_k sind Amplituden und Relaxationszeiten der im Verhältnis zu τ langsamen Relaxationsvorgänge.

Die Messung der Amplituden ist immer mit einem Fehler Δx behaftet. Dieser Fehler entsteht durch die endliche Dicke des Oszillographenstrahles und durch Signalschwankungen, die sich aus Störungen des Stoßrohres und der Elektronik zusammensetzen. Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gestattet es, die gesuchte Funktion optimal dem Oszillographenbild anzupassen.

Da der Fehler Δx unabhängig von der Amplitude ist, erhält man die Bedingung:

$$\sum (A_0 e^{-t_i/\tau} + Bt_i + C - y_i)^2 = \text{Min} \quad (9)$$

Die Summe aller Fehlerquadrate wird minimal, wenn die Konstanten so gewählt werden, daß die partiellen ersten Ableitungen nach A, B, C und $\tau^{-1} = \lambda$ den Wert Null annehmen. Man erhält auf diese Weise vier Bestimmungsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} A \sum e^{-2\lambda t_i} + B \sum t_i e^{-\lambda t_i} + C \sum e^{-\lambda t_i} - \sum y_i e^{-\lambda t_i} &= 0 \\ A \sum t_i e^{-2\lambda t_i} + B \sum t_i^2 e^{-\lambda t_i} + C \sum t_i e^{-\lambda t_i} - \sum y_i t_i e^{-\lambda t_i} &= 0 \\ A \sum t_i e^{-\lambda t_i} + B \sum t_i^2 + C \sum t_i - \sum y_i t_i &= 0 \\ A \sum e^{-\lambda t_i} + B \sum t_i + n C - \sum y_i &= 0 \end{aligned} \right\} (10a-d)$$

Drei beliebige dieser Gleichungen können nach A, B und C aufgelöst werden. Dieses Gleichungssystem ist linear. Setzt man die erhaltenen Ausdrücke für A, B und C in die übriggebliebene Gleichung ein, erhält man eine transzendente Gleichung $f\left(\frac{1}{\tau}\right) = 0$ mit nur noch einer Unbekannten $\frac{1}{\tau}$.

Nur Oszillographenbilder, die glatte Kurven und neben einer Exponentialfunktion noch den Plateauanstieg oder Abfall deutlich erkennbar zeigen, sind auf diese Weise auszuwerten. Es ist deshalb selbstverständlich, daß man die Zeitablenkung entsprechend wählt.

Bei einem großen Teil aller Messungen findet man nur eine Relaxationszeit, und man erhält ein völlig ebenes Plateau. In diesen Fällen ist es natürlich sinnvoll, die Konstante B von vornherein Null zu setzen. Dann entfällt Gleichung 10c. Man erhält dann ein Gleichungssystem mit den 3 Unbekannten A, λ und C. Dieses System ist analog zu lösen.

Speicherkapazität und Rechengeschwindigkeit moderner Tischrechenanlagen gestatten die Lösung der Gleichung $f\left(\frac{1}{\tau}\right) = 0$. Programme hierzu wurden auf dem Modell Wang 600/14 geschrieben. Diese sind recht umfangreich. Der Rechenweg ist aus dem Flußdiagramm in Abb. 7 ersichtlich. 1 mm auf der X-Achse des Oszillographenbildes entspricht dabei der Zeiteinheit Eins.

Direkter Anschluß von Drucksprungapparaturen und der Stoßwellenapparatur an den Rechner ist möglich. Es ist nur ein Analog-Digitalwandler erforderlich, der die Kurvenzüge durch äquidistante Einzelimpulse wiedergibt. Bei höchsten Ablenkungsgeschwindigkeiten ist die Verwendung eines Zwischenspeichers sinnvoll, der die Daten genügend verzögert an den Rechner weitergibt.

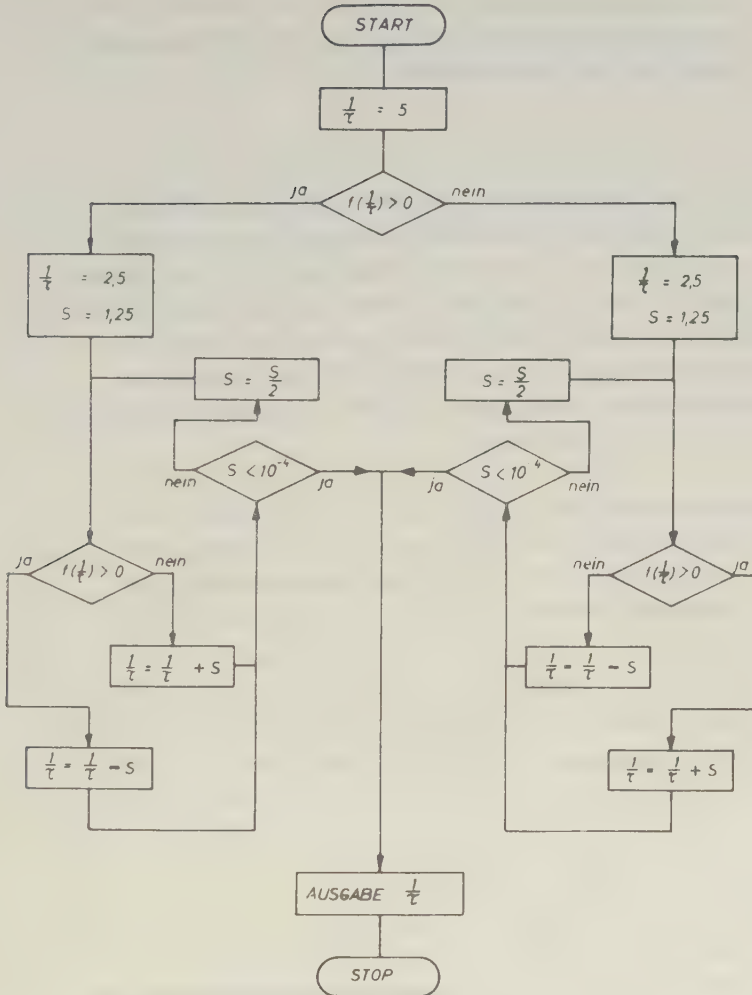


Abb. 7: Flußdiagramm zur Auswertung der
Oszillographenbilder mit
 $0 < \frac{1}{\tau} < 5$.

3. Beeinflussung der Auswertung durch nichtlineares Verhalten der Meßanordnung

Das Oszillographenbild gibt den zeitlichen Verlauf des Relaxationsvorganges nur dann exakt an, wenn die vertikale Ablenkung des Oszillographen proportional der Amplitude des Relaxationsvorganges ist. Die gesamte elektronische Meßanordnung läßt jedoch Abweichungen von der Linearität nicht leicht vermeiden. Dadurch unterscheiden sich die gefundenen Relaxationszeiten von den tatsächlichen Relaxationszeiten, wie es die folgende Überlegung zeigt.

Die Gleichung $\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ stellt den chemischen Anteil eines einfachen Relaxationsprozesses dar. Zwischen $\Delta\sigma(t)$ und der Vertikalablenkung des Oszillographen besteht in zweiter Näherung folgender Zusammenhang:

$$y = C \cdot \Delta\sigma(t) \left(1 + \frac{\alpha \Delta\sigma(t)}{\Delta\sigma_0} \right) \quad (11)$$

(σ = Leitfähigkeit)

Damit erhält man

$$y = C \Delta\sigma_0 \left(e^{-\frac{t}{\tau}} + \alpha e^{-\frac{2t}{\tau}} \right) \quad (12)$$

(C = Konstante)

Es werden bei zweiter Näherung zwei Relaxationszeiten vorgetäuscht. Bei n-ter Näherung erhält man n Relaxationszeiten, die sich um die Faktoren Eins bis n unterscheiden. Diese können jedoch nicht getrennt werden, da die Amplituden der vorgetäuschten Zeiten wesentlich kleiner sind als die der realen

Relaxationszeit. Gleichung (13) ist die Bedingung für optimale Anpassung des Oszillographenbildes an die Funktion

$$y = C \cdot e^{-\lambda' t}.$$

$\frac{1}{\lambda'}$ ist die Relaxationszeit, die man bei unvoreingenommener Auswertung erhält.

$$\int_0^{\infty} (e^{-\lambda t} + \alpha^2 e^{-2\lambda t} - C e^{-\lambda' t})^2 dt = \text{Min} \quad (13)$$

Aus (13) folgt:

$$(1 + \alpha) \beta^3 - 3\beta^2 + 3\alpha\beta + 4 + 2\alpha^2 = 0 \quad (14)$$

mit $\beta = \frac{\lambda'}{\lambda}$

Bild (8) zeigt das Verhältnis β der gefundenen zur tatsächlichen Relaxationszeit als Funktion des Nichtlinearitätskoeffizienten α . Die Berücksichtigung dieses Effektes könnte den üblichen Auswertefehler von etwa sieben Prozent verringern.

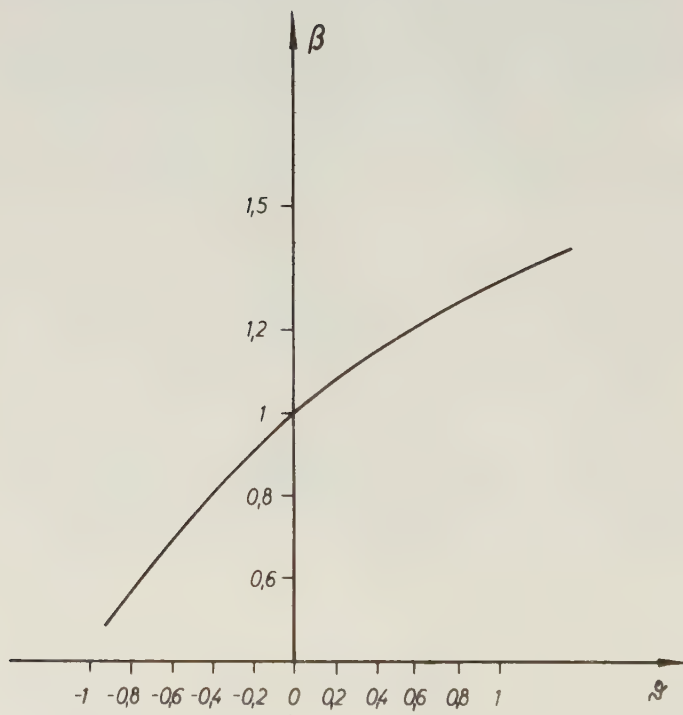


Abb. 8: Verhältnis β zwischen gefundener Relaxationszeit λ_2 und tatsächlicher Relaxationszeit λ_1 als Funktion des Nichtlinearitätskoeffizienten γ

4. Auswertung eng zusammenliegender Relaxationszeiten

Wenn $\lambda_1 = \alpha \lambda_2$ und $1/2 < \alpha < +2$, sind die beiden Zeiten nicht mehr getrennt zu erkennen. Die Auswertung erfolgt dann nach einer einzigen Zeitkonstanten. Das Ergebnis ist eine Relaxationszeit $\frac{1}{\gamma} = \gamma \lambda_1$, die zwischen den beiden wirklichen Zeiten liegt.

Mit A_1 als Amplitudenanteil von λ_1 und $A_2 = 1 - A_1$ als Amplitudenanteil von λ_2 erhält man die Bedingung:

$$\int_0^{\infty} (A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\alpha \lambda_1 t} - C e^{-\gamma \lambda_1 t})^2 dt = \text{Min} \quad (15)$$

Daraus folgt die Gleichung:

$$A (1-\gamma) (\alpha+\gamma)^2 + B (\alpha-\gamma) (1+\gamma)^2 = 0 \quad (16)$$

Der Zusammenhang zwischen A , α und γ ist in Abb. 9 graphisch dargestellt.

- Abb. 9 siehe nächste Seite -

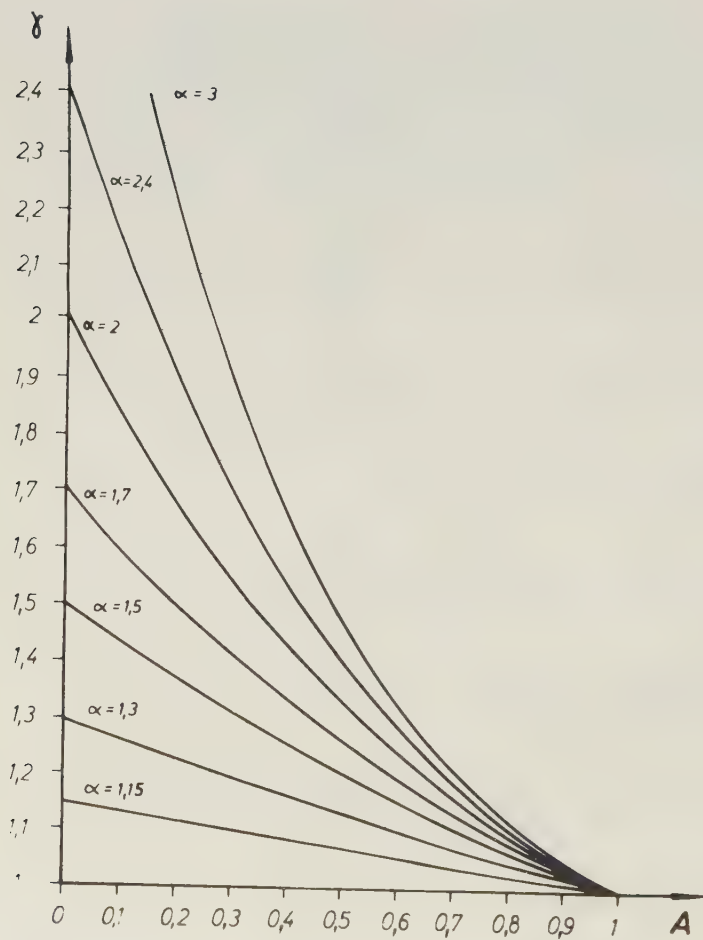


Abb. 9: $\gamma = \frac{1}{\tau \lambda_1}$, $\alpha = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$,
 A = Amplitudenanteil von λ_1

III. Berechnung der Relaxationsamplituden

1. Beschreibung der allgemeinen Lösung

Das System linearer Differentialgleichungen, das man bei der Berechnung mehrstufiger und gekoppelter Relaxationsprozesse erhält, kann in Matrizenform dargestellt werden. Die einzelnen Elemente erhält man mit Hilfe eines von Castellan²⁰⁾ angegebenen Schemas:

$$\begin{bmatrix} \dot{\xi}_1 \\ \dot{\xi}_2 \\ \vdots \\ \dot{\xi}_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} r_1 & & & \\ & r_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & r_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \varepsilon_{n1} & \cdots & \varepsilon_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_n \end{bmatrix} \quad (17)$$

In Matrizenschreibweise: $\dot{\underline{\xi}} = - \underline{R} \cdot \underline{G} \cdot \underline{\xi}$

Dabei ist n die Anzahl der Gleichgewichte. Die Reaktionslaufzahl ξ_i gibt die Abweichung der i -ten Reaktion vom Gleichgewichtszustand an. $\dot{\xi}_i$ ist die Ableitung der Reaktionslaufzahl ξ_i nach der Zeit t .

$r_1 \dots r_n$ sind die Austauschgeschwindigkeiten der Einzelreaktionen. Das sind die Geschwindigkeiten, mit der die getrennt betrachteten Reaktionen ablaufen würden, wenn jeweils eine Hin- oder Rückreaktion plötzlich entfiel. Die Elemente der symmetrischen Matrix $\underline{G} = (\varepsilon_{ik})$ erhält man nach folgender Vorschrift:

$$\varepsilon_{ik} = \sum_{\alpha} \frac{v_{i\alpha} v_{k\alpha}}{c_{\alpha}} \quad (18)$$

c_{α} ist die Konzentration des Stoffes α .

V_{ik} sind Elemente der Matrix $\underline{N}$ der stöchiometrischen Koeffizienten, wenn man die Stöchiometrie wie folgt ordnet:

Partner:	1	2	...	m	
Reaktion: 1	$V_{11} A_1$	$+ V_{12} A_2$	$+ \dots$	$V_{1m} A_m$	$= 0$
2	$V_{21} A_1$	$+ V_{22} A_2$	$+ \dots$	$V_{2m} A_m$	$= 0$
.					
.					
n	$V_{n1} A_1$	$+ V_{n2} A_2$	$+ \dots$	$V_{nm} A_m$	$= 0$

(19)

Die einzelnen Reaktionsschritte des betrachteten Systems nennt man linear unabhängig, wenn die Zeilenvektoren der Matrix $\underline{N}$ linear unabhängig sind. In diesen Fällen erhält man reguläre quadratische Matrizen $\underline{R}$ und $\underline{G}$, und die Relaxationszeiten mit den dazugehörigen Amplituden sind durch Integration des linearen Differentialgleichungssystems (17) zu ermitteln. Die Integration gelingt leicht mit den Methoden der linearen Algebra²⁰⁾. Die Relaxationszeiten ergeben sich dabei als die reziproken Eigenwerte λ_j der Matrix $\underline{M} = -\underline{RG}$ aus der Determinantengleichung:

$$|\underline{R} \cdot \underline{G} - \lambda \cdot \underline{E}| = 0 \quad (\underline{E} = \text{Einheitsmatrix}) \quad (20)$$

Die Integration des linearen Differentialgleichungssystems zur allgemeinen Berechnung der Relaxationsamplituden soll kurz beschrieben werden: (Vektoren und Matrizen sind unterstrichen. Griechische oder lateinische Großbuchstaben bezeichnen dabei Matrizen. Für Vektoren werden Kleinbuchstaben verwendet.)

Um aus dem gekoppelten Differentialgleichungssystem (17) ein entkoppeltes (24) zu erhalten, dessen Lösung sofort gelingt (25), wählt man einen neuen Variablenvektor $\underline{\eta}$, der mit $\underline{\xi}$ folgendermaßen verbunden ist:

$$\underline{\xi} = \underline{T} \cdot \underline{\eta} \quad (21)$$

Damit erhält man aus (17):

$$\underline{T} \dot{\underline{\eta}} = - \underline{R} \cdot \underline{G} \cdot \underline{T} \cdot \underline{\eta} \quad (22)$$

Wenn $\underline{T}$ eine quadratische Matrix mit von Null verschiedener Determinante ist, existiert die inverse Matrix $\underline{T}^{-1}$. Multiplikation mit $\underline{T}^{-1}$ von links ergibt:

$$\dot{\underline{\eta}} = - \underline{T}^{-1} (\underline{R} \cdot \underline{G}) \underline{T} \underline{\eta} \quad (23)$$

Das Matrizenprodukt $\underline{T}^{-1} (\underline{R} \underline{G}) \underline{T}$ ist gleich der Diagonalmatrix $\underline{\Lambda}$ der Eigenwerte λ_j , wenn $\underline{T}$ gleich der Matrix $\underline{X}$ der Eigenvektoren der Matrix $(\underline{R} \underline{G})$ ist. Aus (23) erhält man dann:

$$\dot{\eta}_k = - \lambda_k \eta_k \quad (24)$$

und die Lösung:

$$\eta_k = \eta_k^0 e^{-\lambda_k t} \quad (25)$$

in Matrizenschreibweise:

$$\underline{\eta} = e^{-\underline{\Lambda} t} \underline{\eta}^0 \quad (26)$$

oder explizit:

$$\begin{bmatrix} \eta_1 \\ \vdots \\ \eta_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-\lambda_1 t} & & \\ & \ddots & \\ & & e^{-\lambda_n t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta_1^0 \\ \vdots \\ \eta_n^0 \end{bmatrix}$$

Da $\underline{\xi} = \underline{T} \cdot \underline{\eta}$ und $\underline{\eta}^0 = \underline{T}^{-1} \underline{\xi}^0$,

folgt aus (26):

$$\underline{\xi}(t) = \underline{T} (e^{-\underline{\Lambda} t}) \underline{T}^{-1} \underline{\xi}^0 \quad (27)$$

Für $t = 0$ erhält man daraus die triviale Lösung:

$$\underline{\xi}(t = 0) = \underline{\xi}^0$$

Nur der Term $\underline{T} \cdot \exp(-\underline{\Lambda} t) \cdot \underline{T}^{-1}$ der Funktion $\underline{\xi}(t)$ ist von der Kinetik abhängig. Die Anfangsbedingung $\underline{\xi}^0$ ist allein durch die Thermodynamik bestimmt. Man erhält nach einiger Rechnung:

$$\frac{RT}{V} \underline{\xi}^0 = \underline{G}^{-1} \begin{bmatrix} \Delta G_1 \\ \vdots \\ \Delta G_n \end{bmatrix} \quad (28)$$

V ist das Volumen der Reaktionslösung, R die Gaskonstante. ΔG_j gibt die Gleichgewichtsverschiebung an:

$$\Delta G_j = - \frac{\Delta K_j}{K_j} \quad (K_j = \text{Gleichgewichtskonstante}) \quad (29)$$

Ist ein Drucksprung Δp die Ursache der Gleichgewichtsverschiebung, gilt in erster Näherung Gleichung (30).

Adiabatische Kompression führt zu einer Temperaturerhöhung $\Delta T = T \alpha_{p,c}^{-1} p^{-1} \Delta p$.

Deshalb ist das Glied $\Delta H_j^0 \alpha_p \rho^{-1} c_p^{-1}$ zu berücksichtigen.

$$\Delta G_j = (\Delta V_j - \Delta H_j^0 \alpha_p \rho^{-1} c_p^{-1}) \Delta p \quad (30)$$

ΔV_1 ist das Reaktionsvolumen, ΔH_1^0 die Reaktionsenthalpie der Reaktion i. α_p , ρ und c_p sind der isotherme Kompressibilitätskoeffizient, die Dichte und die Molwärme des Lösungsmittels. (Das Lösungsmittel ist in wesentlich höherer Konzentration als die gelösten Salze vorhanden.) Mit Gleichung (27) ergibt sich die endgültige Lösung:

$$\frac{RT}{V} \left\{ (t) = \underline{1} e^{-\underline{A} t} \underline{1}^{-1} G^{-1} \cdot (\Delta V_j - \Delta H_j^0 \alpha_p \rho^{-1} c_p^{-1}) \Delta p \quad (31)$$

Hieraus lassen sich die Konzentrationsänderungen der einzelnen Reaktionspartner leicht berechnen:

$$\begin{bmatrix} \Delta c_1 \\ \vdots \\ \Delta c_n \end{bmatrix} = \tilde{N} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\xi_1}{V} \\ \vdots \\ \frac{\xi_n}{V} \end{bmatrix} \quad (32)$$

$\tilde{N}$ ist die transponierte Matrix der Matrix N der stöchiometrischen Koeffizienten. Diese ist im allgemeinen keine quadratische Matrix mit von Null verschiedener Determinante. Das bedeutet, freie Wahl des ξ -Vektors bestimmt zwar eindeutig die Konzentrationsänderungen. Ein beliebiger c -Vektor führt jedoch zu keinem ξ -Vektor, da das Gleichungssystem in diesem Falle im allgemeinen überbestimmt ist.

2. Die Matrizen der Eigenvektoren

Die Matrix $\underline{X}$ der Eigenvektoren erhält man allgemein durch die Lösung des linearen homogenen Gleichungssystems

$$(\underline{R}\underline{G} - \lambda_j \underline{E}) \cdot \begin{bmatrix} x_{1j} \\ x_{2j} \\ \vdots \\ x_{nj} \end{bmatrix} = 0 \quad (33)$$

Der Vektor $x_{\underline{j}}$ ist der zu dem Eigenwert λ_j gehörige Eigenvektor. Dieser bildet die j -te Spalte der regulären quadratischen Matrix der Eigenvektoren.

Die Transformationsmatrix $\underline{X}$ nimmt besonders einfache Gestalt an, wenn die Austauschgeschwindigkeiten folgender Ungleichung gehorchen:

$$r_1 > r_2 > r_3 > \dots > r_n$$

In diesem Fall geht man zur Berechnung des zu λ_j gehörenden Eigenvektors $x_{\underline{j}}$ analog vor wie Castellan zur Berechnung der

$$\text{Relaxationszeit } \gamma_j = \frac{1}{\lambda_j} :$$

$$(r_1, r_2, \dots, r_{j-1}) \longrightarrow \infty$$

$$(r_{j+1}, r_{j+2}, \dots, r_n) = 0$$

Man wählt $x_{ii} = 1$. Dann erhält man durch einfache Rechnung:

$$x_{ji} = 0 \quad \text{für } j > i.$$

Zur Bestimmung der x_{j1} mit $1 \leq j \leq i-1$ dient das folgende lineare Gleichungssystem:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1(i-1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_{(i-1)1} & \cdots & \varepsilon_{(j-1)(i-1)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{j1} \\ \vdots \\ x_{j(i-1)} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \varepsilon_{1i} \\ \varepsilon_{2i} \\ \vdots \\ \varepsilon_{(i-1)i} \end{bmatrix} \quad (34)$$

Daraus ergibt die Eigenvektorenmatrix X:

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} & \frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{23} - \varepsilon_{22}\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2} & x_{14} & \cdots \\ 0 & 1 & \frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{13} - \varepsilon_{11}\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2} & x_{24} & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & x_{34} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{bmatrix} \quad (35)$$

$$\underline{X}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} & \frac{\varepsilon_{22}\varepsilon_{13} - \frac{\varepsilon_{12}^2\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{11}}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2} & x_{14} \dots \\ 0 & 1 & \frac{\varepsilon_{11}\varepsilon_{23} - \frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{11}}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2} & x_{24} \\ 0 & 0 & 1 & x_{34} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ . & . & . & . \end{bmatrix} \quad (36)$$

Man erhält eine Dreiecksmatrix, deren Hauptdiagonalelemente alle den Wert 1 annehmen. Deshalb gilt auch $\text{Det}(\underline{X}) = 1$. Die Bildung der Inversen $\underline{X}^{-1}$ ist nach den Regeln der Matrizenrechnung besonders einfach durchzuführen. Die Inverse ist ebenfalls eine Halbdiaagonal- oder Dreiecksmatrix, für deren Hauptdiagonalelemente ebenfalls gilt: $x_{ii} = 1$.

Damit erhält man die Matrix $\underline{K} = \underline{X} \cdot \exp(-\underline{A}t) \cdot \underline{X}^{-1}$, die für ein System von ein bis drei Reaktionsschritten angegeben ist.

$$\underline{K} = \begin{bmatrix} e^{-\lambda_1 t} & \frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) & k_{13} \\ 0 & e^{-\lambda_2 t} & k_{23} \\ 0 & 0 & e^{-\lambda_3 t} \end{bmatrix} \quad (37)$$

$$\text{mit} \quad k_{13} = \frac{\varepsilon_{22}\varepsilon_{13} - \frac{\varepsilon_{12}^2 \varepsilon_{13}}{\varepsilon_{11}}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^2} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\varepsilon_{12} \cdot \frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{13} - \varepsilon_{11}\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^2} e^{-\lambda_2 t} +$$

$$+ \frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{23} - \frac{\varepsilon_{22}\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{11}}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2} e^{-\lambda_3 t}$$

$$\text{und} \quad k_{23} = \frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{13} - \frac{\varepsilon_{11}\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{11}}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2} (e^{-\lambda_3 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

Häufig sind die Austauschgeschwindigkeiten schneller vor- oder nachgelagerter Gleichgewichte nicht sehr verschieden, besonders wenn diese diffusionskontrolliert verlaufen. Interessiert die zeitliche Auflösung dieser Vorgänge nicht, oder ist sie unmöglich, darf man die schnellen Reaktionen beliebig ordnen. Diese werden nun in der Rechnung behandelt, als seien ihre Austauschgeschwindigkeiten in der geordneten Reihenfolge abgestuft. Dies führt auf jeden Fall zum richtigen Ergebnis, da für alle schnellen Relaxationszeiten gilt:

$$\begin{aligned} \exp(-\lambda_s \cdot t) &= 1 \text{ für } t = 0 \text{ und} \\ &= 0 \text{ für } t > 0 \end{aligned} \quad (38)$$

Alle schnellen vorgelagerten Reaktionen, deren zeitliche Auflösung nicht verlangt ist, können unter Umständen thermodynamisch durch eine einzige Bruttoreaktion ausgedrückt werden. Da allein die Thermodynamik den Anfangswert des Vektors der Reaktionslaufzahlen $\underline{\xi}^0$ bestimmt, erhält man auch für diese Bruttoreaktion den richtigen Anfangswert ξ_1 . Dies kann auch für alle schnellen nachgelagerten Reaktionen gelten. Alle langsamen Reaktionen dürfen vernachlässigt werden, da diese im jeweils untersuchten Zeitbereich unendlich langsam verlaufen. Auf diese Weise ist es oft möglich, komplizierte Reaktions schemata Schritt für Schritt mit einem System von drei Einzelreaktionen zu analysieren, bis schließlich alle Amplituden bekannt sind.

Häufig findet man, daß in bestimmten Konzentrationsbereichen eine oder mehrere Reaktionen nicht mehr auftreten. Dies geschieht, wenn mindestens ein Partner des jeweiligen Schrittes verschwindet. Als Beispiel sei ein schwacher Biskomplex erwähnt, der bei niedrigen Konzentrationen nicht mehr nachzuweisen ist. Die völlige Assoziation eines Ions im hohen Konzentrationsbereich führt ebenfalls zum Verschwinden eines Reaktionspartners. Es gilt dann im ganzen Zeitbereich: $\xi_j(t) = 0$.

Diese Reaktionen müssen bei der Amplitudenanalyse nicht berücksichtigt werden. Der Grund ist trivial, trotzdem soll der Beweis geführt werden.

$\xi_j(t)$ verschwindet im ganzen Zeitbereich, wenn gilt: $\xi_{jj} \rightarrow \infty$. Dies ist immer der Fall, wenn die Konzentration mindestens eines Teilnehmers gegen Null geht.

Die Gestalt der j -ten Zeile $\underline{p}_j$ der Matrix $(\underline{R}\underline{G} - \lambda \underline{E})$ erhält man für $j \neq k$ nach Multiplikation mit g_{jj}^{-1} zu:
 $\underline{p}_j = \delta_{jk} \cdot \delta_{jk}$ ist das Kroneckersymbol:

$$\begin{aligned} \delta_{jk} &= 0 \text{ für } j \neq k \\ &= 1 \text{ für } j = k \end{aligned}$$

Daraus folgt sofort, daß alle Nichtdiagonalelemente der Zeile j der Matrix $\underline{X}$ der Eigenvektoren Null sind.

Bei verschwindendem Reaktionsumsatz $\left\{ \begin{matrix} j \\ j \end{matrix} \right\}$ entkoppelt die Reaktion j und man erhält: $\lambda_j - r_j g_{jj} = 0$. Dann ist die gesamte j -te Zeile der Matrix $(\underline{R}\underline{G} - \lambda_j \underline{E})$ Null und der Eigenvektor $\underline{x}_j$ kann nach (34) berechnet werden. Das Diagonalelement x_{jj} ist bei geeigneter Normierung gleich Eins. Hieraus und mit (27) folgt sofort, daß für die Elemente k_{jk} der j -ten Zeile der Matrix $\underline{K}$ gilt:
 $k_{jk} = C \cdot \delta_{jk}$. Die Berechnung der übrigen Elemente x_{ik} mit $i > k$ gelingt mit Gleichungssystem (39).

$\underline{X}^n$ sei die Matrix, die nach dem Streichen der Zeile j und der Spalte j der Matrix $\underline{X}$ entsteht. Die Inverse $\underline{X}^{-1}$ erhält man nun, indem man $\underline{X}^{n-1}$ bildet und die fehlende Zeile $j = \delta_{ij}$ und Spalte j wieder einschiebt. Ebenso entsteht aus $\underline{K}^n = \underline{X}^n \exp(-\underline{\Lambda}^n t) \underline{X}^{n-1}$ schließlich die gesuchte Matrix $\underline{K}$ durch Einschieben des Zeilenvektors $\underline{k}_j = \delta_{ij}$ und des fehlenden Spaltenvektors $\underline{x}_j$. Die Spaltenvektoren $\underline{x}_j$ und $\underline{x}_j$ interessieren jedoch nicht, da alle ihre Elemente außer dem jeweiligen Diagonalelement bei der Berechnung von $\left\{ \begin{matrix} j \\ j \end{matrix} \right\} (t)$ mit Null multipliziert werden. Dies ist sofort verständlich, wenn man berücksichtigt, daß $\left\{ \begin{matrix} j \\ j \end{matrix} \right\} = 0$.

$$\begin{bmatrix}
 \varepsilon_{11} & \dots & \varepsilon_{1(j-1)} & \varepsilon_{1(j+1)} & \dots & \varepsilon_{1(k-1)} \\
 \vdots & & & & & \\
 \varepsilon_{(j-1)1} & & & & & \\
 \varepsilon_{(j+1)1} & & & & & \\
 \vdots & & & & & \\
 \varepsilon_{(k-1)1} & & & & & \varepsilon_{(k-1)(k-1)}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 x_{1k} \\
 \vdots \\
 x_{(j-1)k} \\
 x_{(j+1)k} \\
 \vdots \\
 x_{(k-1)k}
 \end{bmatrix}
 = -
 \begin{bmatrix}
 \varepsilon_{1k} \\
 \vdots \\
 \varepsilon_{(j-1)k} \\
 \varepsilon_{(j+1)k} \\
 \vdots \\
 \varepsilon_{(k-1)k}
 \end{bmatrix}
 \quad (39)$$

Wiederholung dieser Schritte für alle verschwindenden Reaktionen vervollständigt schließlich den gesuchten Beweis.

Die Matrix $\underline{G}^{-1}$ erhält man, indem man in der Matrix $\underline{G}$ alle Zeilen und Spalten streicht, die verschwindenden Reaktionen zuzuordnen sind, die Inverse der übriggebliebenen Matrix bildet und schließlich die gestrichenen Zeilen und Spalten durch Nullvektoren ersetzt, wie es das folgende Beispiel zeigt:

$$\begin{bmatrix}
 \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\
 \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\
 \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33}
 \end{bmatrix}^{-1}
 =
 \begin{bmatrix}
 \frac{1}{\varepsilon_{11}} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0
 \end{bmatrix}
 \quad (40)$$

wenn gilt:

$$\varepsilon_{22} \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad \varepsilon_{33} \rightarrow \infty.$$

3. Amplitudenanalyse bei Leitfähigkeitsmessungen

Die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist gegeben durch:

$$\sigma = F \sum c_i |z_i| u_i = F \cdot \rho \cdot \sum m_i |z_i| u_i \quad (41)$$

Dabei sind F die Faraday-Konstante, m_i die Molalität, c_i die Konzentration, z_i die Ladung und u_i die Beweglichkeit des Ions i . ρ ist die Dichte der Lösung.

Für kleine Änderungen gilt:

$$\delta \sigma = F \left(\sum |z_i| u_i \delta c_i + \sum |z_i| c_i \delta u_i \right) + F \sum |z_i| c_i \cdot \delta \rho \quad (42)$$

Der zweite und dritte Term stellen den physikalischen Effekt der Leitfähigkeitsänderung dar. Die Änderung der Leitfähigkeit durch diesen Effekt folgt dem Druck momentan, und die Amplitude ist dabei dem Störparameter proportional. Der zeitliche Verlauf des ersten Terms ist durch Gleichung (31) und (32) bestimmt. Die "momentan" verlaufenden Reaktionen ergeben zusammen mit dem physikalischen Effekt die Voramplitude.

IV. Kinetische Untersuchungen an methanolischen Lösungen von Metall-(2)-chloriden der Elemente Mangan, Eisen und Kobalt

1. Allgemeines

Ein Überblick aller bisher gemessenen Solvataustauschgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln wurde von Caldin und Benetto²¹⁾ veröffentlicht. Diese Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, daß über das Lösungsmittel Methanol bereits zahlreiche Untersuchungen vorliegen. So wurde beispielsweise die Geschwindigkeit des Methanolaustausches an den meisten zweiwertigen Übergangsmetallionen durch Kernresonanzmessungen bestimmt. Daneben sind bereits einige Untersuchungen über die Kinetik der Komplexbildung in Methanol bekannt, die eine Aussage über den Reaktionsmechanismus gestatten.

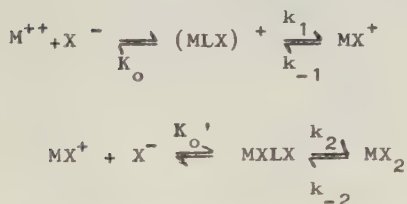
Während für das Nickellion eindeutig gezeigt werden konnte, daß die Abspaltung eines Methanolmoleküls aus der inneren Solvathülle den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Komplexbildung darstellt^{10), 11)}, liegen von Petrucci Messungen vor, die sich nicht mit diesem allgemeinen Reaktionsmechanismus erklären lassen²²⁾.

Petrucci fand, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation von Benzoldisulfonaten mit mehreren Metallionen kaum voneinander unterscheiden. Da diese Ionen aber verschiedene Austauschgeschwindigkeiten besitzen, muß gefolgert werden, daß diese Reaktionen nicht nach dem normalen Substitutionsmechanismus verlaufen. Es ist hier allerdings zu vermuten, daß das abweichende Verhalten auf die ungewöhnlich groben Liganden zurückzuführen ist.

Zur Prüfung, ob der Eigen'sche Assoziationsmechanismus für die methanolischen Lösungen der Chloride des zweiwertigen Mangans, Eisens und Kobalts gilt, ist es erforderlich, die Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildung zu ermitteln und das Ergebnis mit den aus Kernresonanzmessungen bekannten Solvataustauschgeschwindigkeiten zu vergleichen.

2. Mechanismus und Relaxationszeit

Das folgende Reaktionsschema beschreibt den von Eigen und Tamm²³⁾ angegebenen Assoziationsmechanismus der Komplexbildung zwischen einem Kation und einem Anion:



Ein vorgelagertes Assoziationsgleichgewicht stellt sich mit Diffusionsgeschwindigkeit ein. Kation und Anion sind in dem Außenkomplex genannten Assoziat durch eine Solvathülle getrennt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann die Umlagerung des Außen- in den Innenkomplex unter Abspaltung eines Solvatmoleküls der inneren Koordinationshülle. Verläuft die Metallchlorid-Komplexbildung nach diesem Modell, muß die gefundene Innenkomplexbildungskonstante etwa gleich der Solvataustauschgeschwindigkeitskonstanten sein. Im äußersten Fall dürfte die Komplexbildungskonstante sechsmal so groß sein wie die Solvataustauschgeschwindigkeitskonstante.

Dies wäre möglich, wenn man annimmt, daß die Lückenwanderung sehr schnell erfolgt. Beide Konstanten müßten jedoch gleiche Temperaturabhängigkeit besitzen, und der Verlauf der Relaxationsamplituden darf dem zweistufigen Assoziationsmechanismus nicht widersprechen.

Die Werte der Außengleichgewichtskonstanten K_o können mit Hilfe der Fuoss'schen Gleichung berechnet werden²⁴⁾.

$$K_o = \frac{4 \pi N_L a^3}{3000} \exp \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon k T a} \quad (43)$$

N_L ist die Loschmidtzahl, z_1 , z_2 sind die Ladungen der Ionen, und a ist der Abstandsparameter. Diese Gleichung beruht auf einem einfachen elektrostatischen Modell und führt zu keinen genauen Werten. Deshalb soll nach Möglichkeit versucht werden, die Außenkomplexkonstanten experimentell zu ermitteln. Tabelle 1 zeigt nach (43) unter Annahme eines Abstandsparameters von $6 \text{ \AA}^0$ ermittelte K_o -Werte für 1-1- und 1-2-Assoziat.

Tabelle 1: K_o -Werte für Methanol nach Fuoss ($a = 6 \text{ \AA}^0$)

2-1-Assoziat

T °C	-20	-10	0	10	20	30
K_o	93	105	118	133	155	181

1-1-Assoziat

T °C	-20	-10	0	10	20	30
K_o	7,1	7,5	8,0	8,5	9,2	9,9

Die zweite Komplexstufe darf unberücksichtigt bleiben, wenn die Konzentration des Biskomplexes wesentlich geringer ist als die des Anions. Dies ist der Fall bei Gültigkeit folgender Ungleichung:

$$K_2 (K_1 + 1) K_0 f^{\pm 6} \cdot M \cdot X \ll 1 \quad (44)$$

Gleichung (45) zeigt dann die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Konzentration, der Außengleichgewichtskonstanten und der Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Innenkomplexbildung und k_{-1} der Chloridabspaltung:

$$\frac{1}{\tau} = k_{-1} + k_1 \frac{K_0 f^{++} (M+X)}{1 + K_0 f^{++} (M+X)} \quad (45)$$

Die Einzelkonzentrationen M und X sind auf iterativem Weg aus der thermodynamischen Komplexkonstanten $K'' = K_0 (K_1 + 1)$ und der Einwaagekonzentration c_0 zu berechnen. Die Aktivitätskoeffizienten f^{++} und $f^{\pm}$ sind mit Hilfe der Debye-Hückel-Gleichung (46) zu ermitteln. Es wurde ein Abstandsparemeter $d = 5 \text{ \AA}$ gewählt. Mit diesem Wert erhält man optimale Übereinstimmung der mit (46) berechneten und der experimentellen Aktivitätskoeffizienten²³⁾. Die damit für das Lösungsmittel Methanol berechneten Konstanten A und B sind in Tabelle 2 angegeben.

$$\log f_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{J}}{1 + B d \sqrt{J}} \quad (46)$$

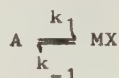
$$J = \text{Ionenstärke} = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Tabelle 2: Die Konstanten A und B der Debye-Hückel-Gleichung, berechnet für Methanol mit $d = 5 \text{ \AA}^0$

T (°C)	- 20	- 10	0	10	20	30
$A(\sqrt{\frac{1}{\text{Mol}}})$	1,61	1,67	1,73	1,79	1,86	1,94
$B \cdot d(\sqrt{\frac{1}{\text{Mol}}})$	2,32	2,37	2,43	2,48	2,55	2,62

3. Die Relaxationsamplituden des Assoziationsmechanismus

Die Außenkomplexbildung $M + X \xrightleftharpoons{K_0} A$ ist die schnelle Reaktion 1, das Innengleichgewicht



ist die langsame Reaktion 2. Damit erhält man aus (37):

$$\underline{K} = \begin{bmatrix} e^{-\lambda_1 t} \frac{1}{K_0 f^{++} (M+X) + 1} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}) \\ 0 \quad e^{-\lambda_2 t} \end{bmatrix} \quad (47)$$

und aus (28) mit

$$\left\{ \begin{matrix} ' \\ i \end{matrix} \right\} = \frac{\frac{RT}{V} \cdot \left\{ \begin{matrix} \\ i \end{matrix} \right\}}{(\Delta V_1 - \Delta H_1^0 \alpha_p \vartheta^{-1} c_p^{-1}) \Delta p}$$

$$\text{und } \alpha (\Delta V_1 - \Delta H_1^0 \alpha_p \vartheta^{-1} c_p^{-1}) = \Delta V_2 - \Delta H_2^0 \alpha_p \vartheta^{-1} c_p^{-1} ;$$

$$\left\{ \begin{matrix} ' \\ 1 \end{matrix} \right. = \frac{K_o f^{++} (M \cdot X) \cdot \left(1 + \frac{1}{K} + \alpha \right)}{\left(1 + \frac{1}{K} \right) \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] - 1} \quad (48)$$

$$\left\{ \begin{matrix} ' \\ 2 \end{matrix} \right. = \frac{K_o f^{++} (M \cdot X) \left(1 + \alpha \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] \right)}{\left(1 + \frac{1}{K} \right) \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] - 1}$$

Mit (47) ergibt sich dann der Reaktionsverlauf $\left\{ \begin{matrix} ' \\ i \end{matrix} \right. (t)$:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} ' \\ 1 \end{matrix} \right. (t) &= \frac{K_o f^{++} M \cdot X \left[\left(1 + \frac{1}{K} \right) \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] - 1 \right] e^{-\lambda_1 t} +}{\left[\left(1 + \frac{1}{K} \right) \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] - 1 \right] \left[1 + K_o f^{++} (M+X) \right]} \\ &\quad + \frac{\left[K_o f^{++} M \cdot X \left[1 + \alpha \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] \right] e^{-\lambda_2 t}}{\left[\left(1 + \frac{1}{K} \right) \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] - 1 \right] \left[1 + K_o f^{++} (M+X) \right]} \\ \left\{ \begin{matrix} ' \\ 2 \end{matrix} \right. (t) &= \frac{\left[K_o f^{++} M \cdot X \left(1 + \alpha \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] \right) e^{-\lambda_2 t}}{\left(1 + \frac{1}{K} \right) \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] - 1 \left[1 + K_o f^{++} (M+X) \right]} \end{aligned} \quad (49)$$

Durch den Ablauf der Reaktion $A \rightleftharpoons MX$ wird die Leitfähigkeit des Systems nicht verändert, da sich die Äquivalentleitfähigkeit des Außen- und des Innenkomplexes kaum unterscheiden. Der gesamte meßbare chemische Effekt ist deshalb proportional zu $\left\{ \begin{matrix} ' \\ 1 \end{matrix} \right. (t)$. Bei der vorgelagerten Reaktion verschwindet pro Formelumsatz ein zweiwertiges Kation. Nimmt man nun an, daß auch das Anion und der Außenkomplex gleiche Äquivalentleitfähigkeit besitzen, gilt:

$$\frac{\Delta \mathcal{G}_{\text{chem}}}{\Delta p} = 2 F u_M^{++} \Delta C_M^{++} = - 2 F u_M^{++} \left[\Delta V_1 - \Delta H_1^0 \alpha_p \right]^{-1} c_p^{-1} \frac{V}{RT} \cdot \left\{ \begin{matrix} ' \\ 1 \end{matrix} \right. (t) \quad (50)$$

und

$$\frac{\Delta \mathcal{G}}{\Delta p} = R \gamma \Delta \mathcal{G}'_{\text{chem}} + P \quad (51)$$

R ist der an der Brücke gemessene Zellwiderstand, γ die Zellkonstante. $\Delta G'_{\text{chem}} = \Delta G_{\text{chem}} / P$. P ist der physikalische Effekt. Dieser ist im Gegensatz zum chemischen Effekt $\Delta G'_{\text{chem}}$ in guter Näherung konzentrationsunabhängig. (48) zeigt, daß die Untersuchung der Gesamtamplitude Aussagen über die Größe der Außenkomplexe konstanten K_0 gestatten sollte. Dazu müssen jedoch einerseits Senderspannung, Zellwiderstand und Oszillographenempfindlichkeit genau bekannt sein. Außerdem ist die genaue Kenntnis von u_{M++} , ΔV_1 und ΔH_1^0 erforderlich. Alle benötigten Größen sind mit Meßfehlern behaftet, und die thermodynamischen Größen sind nur durch Abschätzung zu erhalten. Die Gesamtfehler ergeben dann eine große Ungenauigkeit in der Auswertung. Ein Ergebnis ist aber sofort zu erhalten: Verliefe die Komplexbildung in einer Stufe, verschwände im ganzen Konzentrationsbereich die chemische schnelle Voramplitude. Dies ist durch Grenzwertbildung aus (49) sofort zu erkennen, wenn man dabei beachtet, daß dann gelten muß: $K^{-1} \longrightarrow 0$. Die Messungen haben aber eindeutig außer dem geringen physikalischen Effekt die Existenz einer schnellen Voramplitude gezeigt. Dies ist ein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein eines schnellen Gleichgewichtes.

Wesentlich einfachere Zusammenhänge erhält man, wenn man die Amplitudenverhältnisse betrachtet, da dann nur noch die Kenntnis von α erforderlich ist. (52) gibt das Verhältnis $1/s_c$ der langsamen Amplitude 1 und der schnellen chemischen Amplitude s_c an.

$$\frac{1}{s_c} = \frac{1 + \alpha \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right]}{\left(1 + \frac{1}{K} \right) \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right] - 1} \quad (52)$$

mit

$$\frac{1}{\tau} = k_{-1} + k_1 \frac{K_o f^{++} (M+X)}{1 + K_o f^{++} (M+X)}$$

erhält man aus (52)

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{\tau} \left[1 + \frac{\frac{1}{s_c}}{1 + \alpha \left[K_o f^{++} (M+X) + 1 \right]} \right] \quad (53)$$

Allgemein erhält man für einen Zweistufenmechanismus, bei dem nur die schnelle Reaktion 1 zu einer Leitfähigkeitsänderung führt:

$$\frac{s_c + 1}{s_c} = \frac{\epsilon_{22} - \alpha \epsilon_{12}}{\frac{\lambda_2}{r_2}} \quad (54)$$

Das Reaktionsvolumen der Innenkomplexbildung ist ungefähr Null. Da in allen untersuchten Fällen auch gefunden wurde, daß $\Delta H_2^0 \sim 0$ gilt, darf man α Null setzen und man erhält die besonders einfache Gleichung (55).

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1 + s_c}{s_c} \right) \quad (55)$$

Messungen an völlig dissoziierten Salzen in Methanol zeigen, daß der physikalische Effekt P in diesem Lösungsmittel extrem gering ist. Die adiabatische Kompression erhöht die Ionenkonzentration. Außerdem steigt die Beweglichkeit der Ionen mit zunehmender Temperatur. Die Druckabhängigkeit der Beweglichkeit muß umgekehrt sein, da sich diese Effekte in Methanol offensichtlich kompensieren. In den meisten anderen Lösungsmitteln ist dies nicht der Fall, und der chemische Effekt ist stets von einem beachtlichen physikalischen Effekt begleitet. Dieser ist in guter Näherung konzentrationsunabhängig, während der chemische Anteil von $c_o = 0$ ausgehend mit steigender Konzentration zunimmt. Für $c_o \rightarrow 0$ ist er proportional c_o , wie es Gleichung (56) zeigt.

$$\left(\frac{\Delta \delta_{\text{chem}}}{\delta \Delta p}\right) = \frac{2K_o f}{RT} \frac{u_M^{++}}{u_M^{++} + u_X^-} \left(\Delta V_1 - \Delta H_1^o \frac{\alpha_p}{\beta_c p}\right) (e^{-\lambda_1 t} + K_e e^{-\lambda_2 t}) \cdot c_o \quad (56)$$

$c_o \rightarrow 0$

Bei keinem der untersuchten Systeme wurde im untersuchten Konzentrationsbereich $0 < c_o \leq 10^{-2}$ (bei Co Cl_2 $c_o \leq 10^{-1} \text{M}$) ein Maximum des chemischen Gesamteffektes erreicht oder wesentlich überschritten. Dies ist bei geringen Komplexkonstanten und niedrigen Aktivitätskoeffizienten erklärlich. Sinkende Komplexkonstanten verschieben die Maxima zu höherer Konzentration. Im höheren Konzentrationsbereich verlaufen diese wegen der niedrigen Aktivitätskoeffizienten sehr flach.

Die Berechnung der Gesamtamplitude bei höheren Konzentrationen muß die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten von der Ionenstärke berücksichtigen.

Aus (56) folgt, daß bei abnehmender Bruttokonzentration schließlich der physikalische Effekt P den chemischen Effekt einholt und sogar übertrifft. Die Messungen zeigen, daß dies bei den untersuchten Systemen eintritt, wenn die Einwaagekonzentration auf etwa 10^{-5} mol/l sinkt. Steigende Konzentration bringt den physikalischen Effekt sehr schnell zum verschwinden. Ab $c_0 = 10^{-3}$ ist er völlig zu vernachlässigen, wie es die Ergebnisse zeigen. In diesem Bereich gilt

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta \sigma_{\text{chem}}}{\sigma} .$$

Steigt c_0 über etwa 0.05 mol/l, ist die Ungleichung (44) nicht mehr genügend erfüllt, und der Biskomplex tritt auf. Seine schnelle Bildungsreaktion ist mit beträchtlicher Leitfähigkeitsänderung verbunden und vergrößert die schnelle Amplitude.

Im Bereich $3 \cdot 10^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ M sollte es möglich sein, durch Messung von Relaxationszeit und Amplitudenverhältnis die Summe der Geschwindigkeitskonstanten $k_1 + k_{-1}$ zu erhalten. Dies wurde anhand der einzelnen Systeme geprüft, und in jedem Fall wurde Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen gefunden.

4. Messungen und Ergebnisse

Kobalt-, Eisen- und Mangan-2-Chlorid lösen sich glatt in Methanol. Die Salze wurden im Konzentrationsbereich 10^{-4} m bis 10^{-1} m bei Temperaturen zwischen 0 °C und 30 °C untersucht. Bei allen Systemen wurde nur eine Relaxationszeit gefunden. Tab. 3 und 4 zeigen die Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur. Der adiabatische Temperatursprung wurde

jeweils berücksichtigt. Bei einem Drucksprung von 70 atm beträgt er + 1 Grad.

Abb. 10 a, b zeigen typische Relaxationskurven. Es ist selbstverständlich, daß sich die Amplitudenverhältnisse nur dann genau bestimmen lassen, wenn die schnelle und die langsame Amplitude etwa im gleichen Verhältnis vorliegen. Es ist dabei zu berücksichtigen, ob die Amplitude sofort steigt, oder zuerst durch den Nullpunkt eilt.

- Abbl. 10 a, 10 b siehe nächste Seite -

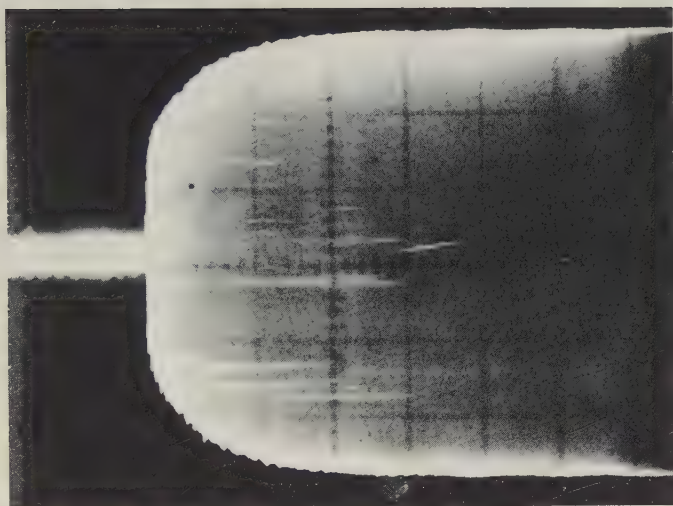


Abb. 10a

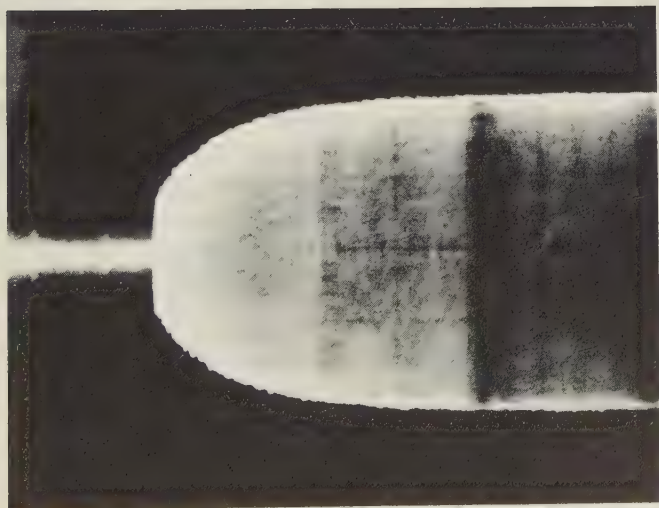


Abb. 10b

Abb. 10a: 10^{-2} m Co Cl₂ 21 °C, 100 μ sec/cm

Abb. 10b: $3,3 \cdot 10^{-3}$ m Co Cl₂ 21 °C, 100 μ sec/cm

Die Auswertung erfolgte mit einem Tischrechner Wang 600/14.

Zunächst wurden die Geschwindigkeitskonstanten bis zu optimaler Übereinstimmung der theoretischen Kurven $\frac{1}{j} = f(\sqrt{c_0})$ mit den Meßpunkten variiert. Die Dissoziationskonstante k_{-1} ist dann direkt aus dem Achsenabschnitt bei $c_0 = 0$ abzulesen. Etwas weniger genau gelingt auf diese Weise die Bestimmung der Assoziationskonstanten k_1 , da die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie erfolgen muß, und da die Relaxationszeiten nur zu etwa ± 6 Prozent genau zu ermitteln sind. Bei bekannter Außenkomplexkonstante K_0 erhält man k_1 auf etwa $\pm 20\%$ genau. Leider existieren bisher keine experimentell ermittelten Werte der Außengleichgewichtskonstanten von 2-1-Elektrolyten in Methanol. Deshalb wurden die nach Fuoss berechneten Werte verwendet. Die Anpassung der Kurven gelingt jedoch auch mit abweichenden Werten, wie es Abb. (11 a, b) zeigen. Das bedeutet, die Bestimmung der Außengleichgewichtskonstanten ausschließlich mit Hilfe von Relaxationsmessungen ohne Amplitudenanalyse ist nicht möglich. Es kann auf diese Weise nur gezeigt werden, daß ein Außengleichgewicht vorliegen muß, da die Relaxationszeiten bei hoher Konzentration konstanten Werten zustreben. Dies ist besonders beim Kobaltchlorid zu erkennen.

Tab. (VIII) enthält die auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} . Außerdem sind die aus Kernresonanzmessungen bekannten Werte des Methanolaustausches k_0 aufgeführt (26, 27, 28). Die Geschwindigkeitskonstanten k_0 und k_1 liegen innerhalb der Fehlergrenzen im gleichen Bereich. k_1 ist durchwegs um 30 bis 50 Prozent höher als k_0 . Das stimmt voll mit der Theorie überein, wenn man annimmt, daß die Lückenwanderung schneller geschieht als der Methanolaustausch.

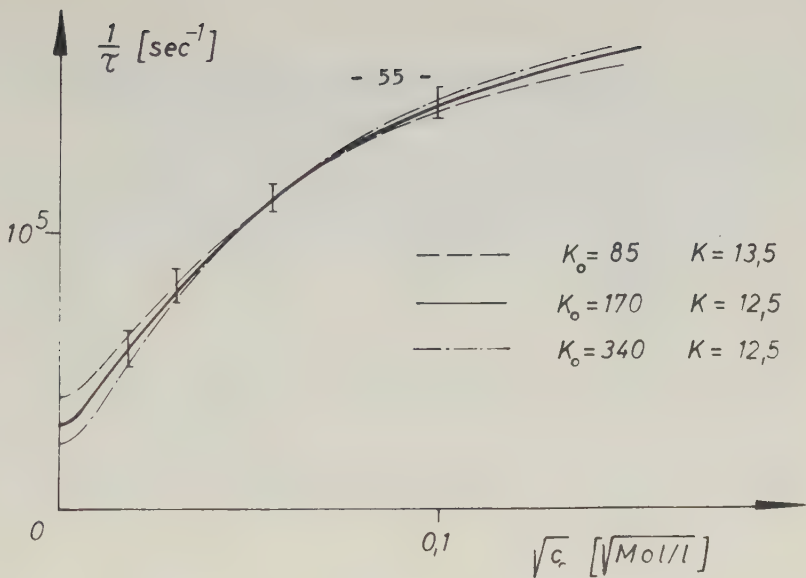


Abb. 11 a
Kurvenanpassung für Mn Cl_2 bei $21\text{ }^\circ\text{C}$

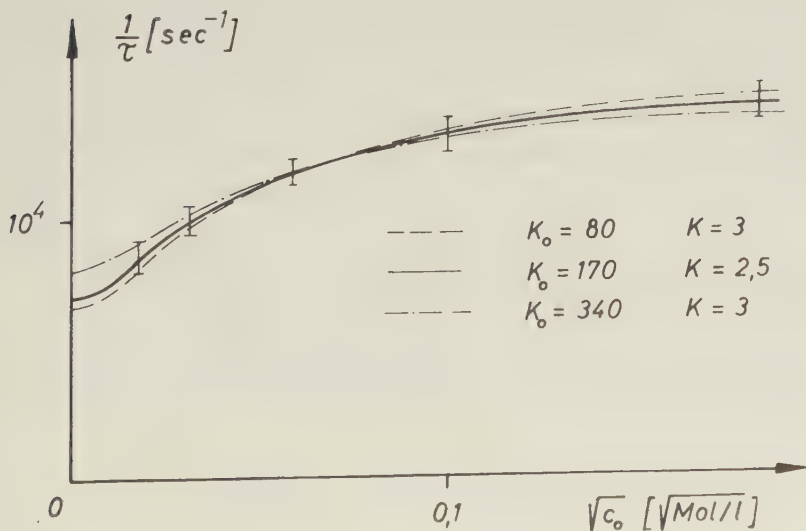


Abb. 11 b: Kurvenanpassung für Co Cl_2 bei $T = 21\text{ }^\circ\text{C}$

Die aus der Temperaturabhängigkeit berechneten Aktivierungsparameter sind in Tab. (9) enthalten. Innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 1,5$ kcal stimmen die Aktivierungsparameter der Komplexbildungskonstanten k_1 und der Solvataustauschkonstanten k_0 überein. Der k_1 -Wert des Mangans zeigt jedoch eine deutlich höhere Aktivierungsenthalpie.

Tab. 5 bis 7 enthalten die Amplitudenverhältnisse und die daraus berechneten Summen der Geschwindigkeitskonstanten $k_1 + k_{-1}$. Der Vergleich mit den aus den Relaxationskurven ermittelten und ebenfalls aufgeführten Werten zeigt innerhalb der Fehlergrenzen völlige Übereinstimmung.

Da es die Amplitudenanalyse gestattet, ohne Kenntnis von K_0 und f^{++} die Assoziationskonstante k_1 zu ermitteln, ist es nun umgekehrt möglich, die Relaxationskurven durch Variation der Außengleichgewichtskonstanten K_0 anzupassen. Da bei beiden Methoden innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Assoziationskonstanten gefunden wurden, ist zu folgern, daß die aus der Fuoss-Theorie berechneten Werte gut den Tatsachen entsprechen. Die Genauigkeit der Kenntnis der Außengleichgewichtskonstanten sollte etwa ± 30 Prozent betragen.

Die einwandfreie Übereinstimmung aller untersuchten Effekte bestätigt schließlich die Annahme, daß die Bildung der Monokomplexe der Chloride der zweiwertigen Kationen der Elemente Mangan, Eisen und Kobalt nach dem Eigen'schen Substitutionsmechanismus verläuft.

Tab. III: Relaxationszeiten in Mikrosekunden des
Co Cl₂ in Methanol

Co(M)	30 °C	21 °C	5 °C
0,1	-	60	450
3,3 · 10 ⁻²	-	72	450
10 ⁻²	32	80	460
3,3 · 10 ⁻³	45	88	500
10 ⁻³	57	100	510
3,3 · 10 ⁻⁴	67	123	550

Tab. IV: Relaxationszeiten des Mn Cl₂ und des
Fe Cl₂ in Methanol

Co(M)	Fe Cl ₂		Mn Cl ₂	
	21 °	1 °	21 °	1 °
-	21 °	1 °	21 °	1 °
0,1	-	-	-	19
3,3 · 10 ⁻²	-	-	-	-
10 ⁻²	38	173	6,3	26
3,3 · 10 ⁻³	45	-	9	40
10 ⁻³	58	-	12	57
3,3 · 10 ⁻⁴	72	320	19,5	79

Tab. V: Amplitudenverhältnisse ($\frac{1+s}{s}$) beim Co Cl₂

Co	T	γ	$\frac{1+s}{1}$	$\frac{1}{\gamma} \left(\frac{1+s}{1} \right)$	$(k_1 + k_{-1})$
10^{-1}	21°	60	1,45	$2,4 \cdot 10^4$	
$6,6 \cdot 10^{-2}$	21°	63	1,47	$2,4 \cdot 10^4$	
$3,3 \cdot 10^{-2}$	21°	72	1,65	$2,4 \cdot 10^4$	$2,44 \cdot 10^4$
10^{-2}	21°	80	2,15	$2,7 \cdot 10^4$	
$3,3 \cdot 10^{-3}$	21°	88	2,5	$2,9 \cdot 10^4$	
10^{-3}	21°	100	3,25	$3,1 \cdot 10^4$	

Tab. VI: Amplitudenverhältnis ($\frac{1+s}{s}$) beim Mn Cl₂

Co	T	γ	$\frac{1+s}{1}$	$\frac{1}{\gamma} \left(\frac{1+s}{1} \right)$	$(k_1 + k_{-1})$
10^{-1}	1°	19	1,85	$9,6 \cdot 10^4$	
					$1,3 \cdot 10^5$
10^{-2}	1°	26	2,6	10^5	

Tab. VII : Amplitudenverhältnis ($\frac{1+s}{s}$) beim Fe Cl₂

Co	T	γ	$\frac{1+s}{1}$	$\frac{1}{\gamma} \left(\frac{1+s}{1} \right)$	$(k_1 + k_{-1})$
$3,3 \cdot 10^{-2}$	21°	27	1,67	$6,2 \cdot 10^4$	
10^{-2}	21°	38	3,2	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$
$3,3 \cdot 10^{-3}$	21°	45	3,2	$7,2 \cdot 10^4$	

Tab. VIII: Geschwindigkeitskonstanten der Monokomplex-
bildung der Chloride in Methanol bei 21 °C

	$T(^{\circ}\text{C})$	$k_0(\text{sec}^{-1})$	$k_1(\text{sec}^{-1})$	$k_{-1}(\text{sec}^{-1})$
Mn	21	$3,2 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^4$
	1	$1,5 \cdot 10^5$	10^5	$7,5 \cdot 10^3$
Fe	21	$3,3 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	10^4
	1	$7,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
Co	30	$2,2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^4$
	21	$1,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$
	5	$2,7 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$

Tab. IX: Aktivierungsparameter. $\Delta H^{\ddagger}$ in kcal, $\Delta S^{\ddagger}$ in Cl

	$\Delta H^{\ddagger}(k_0)$	$\Delta S^{\ddagger}(k_0)$	$\Delta H^{\ddagger}(k_1)$	$\Delta S^{\ddagger}(k_1)$	$\Delta H^{\ddagger}(k_{-1})$	$\Delta S^{\ddagger}(k_{-1})$
Mn	6,2	-12	9,5	0,8	11,4	0,8
Fe	12	3	12,1	4	12,8	3,7
Co	13,8	7,2	14,5	10,5	13,2	4,3

V. Kinetische Untersuchungen am Magnesium und am Zink

1. Überblick

Das kinetische Verhalten der bisher untersuchten Metall-2-Chloride der ersten Übergangsperiode ist vollständig durch die Monokomplexbildung nach dem allgemein Assoziationsmechanismus zu beschreiben. Die Ausdehnung der Untersuchung auf weitere Kationen der ersten Übergangsperiode ist bisher auf das Zink beschränkt. Messungen an Kupferionen im Stoßrohr waren nicht möglich, da diese selbst mit den hochlegierten Anoxinstählen der Meßzelle unter Kupferabscheidung schnell reagieren. Die übrigen Kationen der ersten Übergangsperiode geben in Methanol keine stabilen Lösungen. (Nickel wurde bereits mit der Drucksprungapparatur untersucht¹¹⁾.) Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration zur Stabilisation dieser Lösungen verringert extrem die Empfindlichkeit von Leitfähigkeitsmessungen wegen der hohen Eigenleitfähigkeit der Protonen.

Die Kinetik der Komplexbildung am Zink ist von besonderem Interesse, da dieses Ion wegen seiner gefüllten 3d-Schale exakt kugelförmige Gestalt besitzt. Das bedeutet, keinerlei Ligandenfeldeffekte sollten Kinetik und Thermodynamik beeinflussen. Außerdem sind über Zink in Methanol noch keine kinetischen Messungen bekannt.

Aus diesen Gründen wurde auch noch das Magnesiumion untersucht. Es ist ebenfalls genau kugelförmig, sein Radius ist etwas kleiner als die Radien der anderen untersuchten Kationen. Dabei zeigte sich ein bemerkens-

wertes Ergebnis: Im Temperaturbereich - 30 bis + 40 °C konnten im Mikrosekunden- bis Sekundenbereich an Lösungen von Magnesiumchlorid in Methanol keinerlei Relaxationseffekte nachgewiesen werden. Die Leitfähigkeit dieses Salzes ist auch fast doppelt so hoch wie die der anderen Chloride. Relaxationszeiten mit $\tau > 10 \mu\text{sec}$ aber werden erkannt, wenn die langsame Relaxationsamplitude mindestens drei Prozent der Gesamtamplitude beträgt. Mit $K_0 = 170$ erhält man aus Gl. (52) die Bedingung $K < 0,05$. Das bedeutet, daß die Chloridabspaltung mindestens zwanzigmal schneller erfolgen muß als der Solvataustausch. Das Magnesiumchlorid liegt also in Methanol nur völlig dissoziiert und als Außenkomplex vor.

Anionen mit höherer Donorstärke müssen die Innengleichgewichtskonstante vergrößern, und es sollten Relaxationseffekte auftreten. Die Carboxylgruppe ist ein stärkerer Ligand als das Chloridion. Deshalb wurde zunächst Magnesiumazetat in Methanol untersucht. Es zeigt sich dabei zwei Relaxationseffekte, die eindeutig der Monokomplex- und der Biskomplexbildung zugeordnet werden konnten. Beim Azetation besteht die Gefahr, daß die Ergebnisse durch Hydrolysereaktionen verfälscht werden. Die Basizität der Carboxylgruppe wird durch elektronenziehende Gruppen verringert. Dies ist beim Trifluorazetation besonders stark ausgeprägt. Tatsächlich trat bei der Untersuchung des Magnesiumtrifluorazetats nur noch ein Relaxationseffekt mit großer Amplitude auf, der eindeutig der Monokomplexbildung zuzuordnen war. Da über das Magnesium erst sehr wenig kinetische Messungen vorliegen, wurde schließlich noch die Chelatbildung dieses Ions mit Malonsäure und Weinsäure in Wasser untersucht, um ein möglichst umfassendes Bild der Kinetik dieses Ions zu erhalten.

2. Magnesiumtrifluorazetat in Methanol

Die Kinetik des Magnesiumtrifluorazetats in Methanol wurde wegen der langsamen Relaxationszeiten zum größten Teil mit Hilfe der Drucksprungapparatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. X enthalten. Steigt die Konzentration des Magnesiumtrifluorazetats über 10^{-2} M, beginnt sich eine etwa hundertmal schnellere Relaxationszeit anzudeuten, die dem Biskomplex zuzuordnen ist. Die Auswertung nach dem Assoziationsmechanismus ergibt die in Tab. XI angegebenen Geschwindigkeitskonstanten. Die Assoziationskonstante ist wieder etwas höher als die Geschwindigkeitskonstante des Solvataustausches k_o . Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berechnete Aktivierungsenthalpie stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der des Solvataustausches überein. Die Messungen zeigen eindeutig, daß die Komplexbildung dieses Systems ebenfalls nach dem Assoziationsmechanismus verläuft.

Tab. X: Relaxationszeiten in Mikrosekunden des Magnesiumtrifluorazetats in Methanol

Co	20 °C	4 °C
10^{-2}	320	2500
$3,3 \cdot 10^{-3}$	550	3300
10^{-3}	720	4000
$3,3 \cdot 10^{-4}$	970	4800
10^{-4}	1200	6200

Tab. II: Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter

	$k_{-1}(\text{sec}^{-1})$	$k_1(\text{sec}^{-1})$	$k_o(\text{sec}^{-1})$
20 °C	$5,4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$
4 °C	$1,45 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^2$
$\Delta H^\ddagger(\text{kcal})$	13,5	17,5	17
$\Delta S^\ddagger(\text{Cl})$	0	18	14

3. Magnesiumazetat in Methanol

Während beim Magnesiumtrifluorazetat neben dem langsamen Haupteffekt eine schnelle Zeit nur bei höherer Konzentration andeutungsweise anzutreffen ist, findet man bei der Untersuchung des Magnesiumazetats im Bereich $c_o \gg 10^{-3} \text{ m}$ deutlich zwei Relaxationseffekte. Tab. XII zeigt die mit dem Stoßrohr und der Drucksprungapparatur erhaltenen Ergebnisse.

Die Auswertung erfolgt nach dem Assoziationsmechanismus unter Berücksichtigung der zweiten Komplexstufe:



(2)

(4)

(3)

(1)

Es gilt: $r_1 \approx r_2 \gg r_3 \gg r_4$

Daraus erhält man:

$$\lambda_{\text{schnell}} = k_{-2} + k_2 \left[1 - \frac{1 + K_0 f^{++} (M+X)}{N} \right] \quad (57)$$

$$\lambda_{\text{langsam}} = k_{-1} \left(1 + \frac{A}{N} \right) + k_1 \left[1 - \frac{B}{N} \right] \quad (58)$$

mit

$$A = K f^{\pm 2} \left[M X - X \left[K_0 f^{++} (M+X) + 1 \right] \right]$$

$$B = 1 + K f^{\pm 2} \left[X + (K_1 - 1) K_0 f^{\pm 4} M \cdot X \right]$$

$$N = \left[1 + K_0 f^{\pm 4} (M+X) \right] \left[K f^{\pm 2} (M X + X) + 1 \right] - K_0 K f^{\pm 6} M \cdot M X$$

dabei

ist $K = K_0' (1 + K_2)$ in (58) und $K = K_0'$ in (57)

K_1, K_2 sind die Innengleichgewichtskonstanten der 1. bzw. 2. Komplexstufe.

Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten k_{-1} aus dem Achsenabschnitt ist äußerst ungenau, wenn man nur den Konzentrationsverlauf der Relaxationszeiten des im stöchiometrischen Verhältnis vorliegenden Salzes mißt, da bei hoher Innengleichgewichtskonstante K_1 der Term $k_1 K_0 f^{\pm 2} (M+X)$ so stark konzentrationsabhängig wird, daß die Extrapolation auf $c_0 \rightarrow 0$ in die Nähe des Koordinatennullpunktes führt. Deshalb wurde zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten ein Gemisch aus Magnesiumazetat und Magnesiumperchlorat im Verhältnis Eins zu

Bins untersucht. Dabei verringert sich zwar die Amplitude des Gesamteffektes wegen der hohen Eigenleitfähigkeit des Perchlorations, aber die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten nimmt stark ab, und k_{-1} ist ohne Schwierigkeiten aus dem Achsenabschnitt der Auftragung $\frac{1}{\tau} = f \sqrt{c_0}$ bei $c_0 = 0$ zu entnehmen.

Die schnellen Relaxationszeiten wurden nur bei 1 °C untersucht. Trotzdem gelingt die Bestimmung der Assoziationskonstanten k_1 der Monokomplexbildung; denn es darf angenommen werden, daß die Stabilitätskonstante des Biskomplexes wenig temperaturabhängig ist. Tab. 13 zeigt die auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die aus ihrer Temperaturabhängigkeit ermittelten Aktivierungsparameter. Die Aktivierungsenthalpie der Assoziationskonstanten k_1 ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der des Solvataustausches, die Geschwindigkeitskonstante selbst ist jedoch etwa achtmal größer. Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen noch mit dem Assoziationsmechanismus zu vereinbaren. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß Solvolyse den Azetataustausch beschleunigt. Während beim Magnesiumion die Assoziationskonstante vom Trifluorazetat zum Azetat etwa um den Faktor Fünf zunimmt, wurde bei der Untersuchung der Nickelkomplexe eine Zunahme um den Faktor Drei vom Trichlorazetat zum Azetat gefunden²⁹⁾.

Zur genauen Amplitudenanalyse dieses aus vier Teilreaktionen bestehenden Systems ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten, der vier ΔG_j -Werte und die Leitfähigkeitsänderung pro Formelumsatz für alle vier Teilreaktionen notwendig. Es gelingt dann leicht, allerdings durch sehr umfangreiche Rechnung, den Amplitudenverlauf exakt zu bestimmen. Durch Variation dieser Parameter kann auch der theoretische Amplitudenverlauf dem experimentellen angepaßt werden. Bei mehr als zwei Unbe-

kannten ist dies jedoch völlig sinnlos. Deshalb soll hier eine Abschätzung durch die Betrachtung der Grenzfälle erfolgen. Dazu werden folgende Annahmen gemacht: Die Leitfähigkeitsänderung pro Formelumsatz ist bei den Reaktionen Eins und Zwei gleich. Die Reaktionen Drei und Vier führen zu keiner Änderung.

Bei sehr geringer Konzentration verschwindet der Biskomplex. Dann gilt $K_0 K_0' f^{+6} K_1 (K_2+1) \ll 1$, und die für ausschließliche Monokomplexbildung abgeleiteten Gleichungen (52) und (53) beschreiben den Amplitudenverlauf. Es ist aber zu beachten, daß sich bei sehr niedriger Konzentration der physikalische Effekt bemerkbar machen kann.

Bei sehr hoher Konzentration ist schließlich der Monokomplex quantitativ assoziiert, und es ist nur noch die über einen Außenkomplex verlaufende Biskomplexbildung zu berücksichtigen, für die die Gleichungen (52) und (53) ebenfalls gelten.

Wenn der Term $K_0 f^{+2} (M+X)$ sehr viel kleiner als Eins ist, darf man das Außengleichgewicht der ersten Komplexstufe vernachlässigen. Dies ist auch aus Gleichung (52) zu entnehmen. Bei hoher Innengleichgewichtskonstante verschwindet die schnelle Amplitude. Die Monokomplexbildung verläuft dann nach einer Einstufenreaktion. Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich die Amplitudenanalyse:

Da die Monokomplexbildung langsam verläuft, ist sie bei Betrachtung der zweiten Stufe nicht zu berücksichtigen, und die Gleichungen (52) und (53) beschreiben das Verhältnis der Amplitude der schnellen Zeit zu ihrer Voramplitude.

Die Bildung der ersten Stufe ist mit den schnellen Reaktionen 1 und 2 gekoppelt. Die beiden schnellen Reaktionen 1 und 3 sind thermodynamisch zu einer einzigen (13) zusammenzufassen. Unter Berücksichtigung der Vereinfachungen erhält man nach kurzer Rechnung aus (20), (28) und (37):

$$\frac{s}{s+1} = \frac{1}{\tau_{k-1}} \frac{\alpha K_2' f^{\pm 2} X}{1 + 2 \cdot (1 + \alpha) K_2' f^{\pm 2} X + \alpha K_1' K_2' f^{\pm 6} X^2} \quad (59)$$

Dabei sind

$$\alpha = \frac{\Delta G_{13}}{\Delta G_{24}} \text{ und}$$

$$K_1' = K_0 K_1$$

$$K_2' = K_0' K_2$$

Man erkennt sofort, daß bei $\alpha > 0$ mit steigender Konzentration die schnelle Amplitude vom Wert Null ausgehend zunimmt. Sinkendes α erhöht bei konstant gehaltenen Einzelkonzentrationen die langsame Amplitude. Bei $\alpha = 0$ ist die schnelle Amplitude völlig verschwunden.

Tab. 14 enthält einige Amplitudenverhältnisse. Die Analyse der Amplituden der Biskomplexbildung nach (52) und (53) führt zu wesentlich geringeren Werten der Assoziationskonstanten k_2 . Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Term $K_0' f^{\pm 2} (M+X)$ nicht zu vernachlässigen ist. Das bedeutet, bei der Monokomplexbildung tritt bereits eine schnelle Amplitude auf, und man erhält ein kleineres Amplitudenverhältnis $1/s$. Dies ergibt zu geringe Werte für k_2 .

Tab. 12: Relaxationszeiten in Mikrosekunden des
Magnesiumazetats in Methanol

a) Mg Ac_2

Co (M)	$3,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$3,3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$3,3 \cdot 10^{-5}$
4 °C	2200	3700	3900	5500	9000
20 °C	250	360	450	825	1130

b) $\text{Mg Ac}_2 / \text{Mg (Cl O}_4)_2$. Die angegebenen Konzentrationen
beziehen sich auf das Magnesium.

4 °C	4500	5700	8000
12 °C	1700	2300	3000
20 °C	900	1100	1300

c) Mg Ac_2 , schnelle Zeit

Co (M)	10^{-2}	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
1 °C	22	24	26	30

Tab. 13: Geschwindigkeitskonstanten in sec^{-1} und
Aktivierungsparameter

	k_0	k_{-1}	k_1	$k_{-2}(1^\circ\text{C})$	$k_2(1^\circ\text{C})$
20 °C	$2,5 \cdot 10^3$	600	$2 \cdot 10^4$		
12 °C	$1,1 \cdot 10^3$	250		$2,7 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$
4 °C	$4,7 \cdot 10^2$	85			
$\Delta H^\ddagger(\text{kcal})$	17	20	19 ± 3		
$\Delta S^\ddagger(\text{Cl})$	14	22,5	26 ± 10		

Ebenso ist bei der Betrachtung der langsamen Amplitude
der Biskomplex nicht zu vernachlässigen. Man erhält dann
mit Gleichung (53) auch geringere Werte für k_1 , wie es
Tab. 14 zeigt. Die Näherung (59) sollte zu besseren Ergeb-

nissen führen. Dazu sind jedoch noch ausführliche Amplituden- und Relaxationsmessungen erforderlich. Der Wert α ist bei Magnesiumazetat sicher kleiner als Eins und größer als Null.

Tab. 14: Amplitudenverhältnisse

a) schnelle Zeit, $T = 1^\circ \text{C}$

c_o	$\frac{s+1}{1}$	$\tau(\mu\text{sec})$	$\frac{1}{\tau}(\frac{s+1}{s})$	$k_{2+} \quad k_{-2}(\text{sec}^{-1})$
10^{-2}	1,6	22	$7,7 \cdot 10^4$	
$3,3 \cdot 10^{-3}$	1,7	26	$6,5 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^5$
10^{-3}	1,5	31	$5,2 \cdot 10^4$	

b) langsame Zeit, $T = 20^\circ \text{C}$

10^{-2}	1,15			
$3,3 \cdot 10^{-3}$	1,3	250	$5,2 \cdot 10^3$	
				$2,1 \cdot 10^4$
10^{-3}	1,6	360	$4,5 \cdot 10^3$	

4. Zinkchlorid in Methanol

Das Relaxationsverhalten des Zinkchlorids wurde im Temperaturbereich 0°C bis -20°C untersucht. Es wurde nur ein Relaxationseffekt gefunden. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 angegeben. Die Werte bei -10°C und -20°C wurden der Diplomarbeit H. Woykes entnommen³⁰⁾.

Der Widerstand der Zinkchloridlösungen ist vergleichbar mit dem der Magnesiumazetatlösungen. Daraus ist zu schließen, daß außer dem Monokomplex höhere Assoziationsstufen vorliegen. Deshalb wurde zunächst versucht, das Relaxationsverhalten durch die Biskomplexbildung bei völlig

assoziiertem Monokomplex zu deuten. Die Annahme einer völlig assoziierten ersten Stufe ist sinnvoll, da bei niedrigen Konzentrationen kein langsamerer Effekt in vergleichbarer Amplitude, wie beispielsweise beim Magnesiumazetat, zu finden ist.

Die Ergebnisse widersprechen diesem Mechanismus. Bereits die Kurvenanpassung gelingt nur unvollkommen, wie es Abb. (11) zeigt. Meßpunkte und theoretische Kurve liegen auf Linien verschiedener Krümmung. Die auf diese Weise erhaltenen Assoziationskonstanten k_2 der Tab. 16 sind außerordentlich niedrig. Die Gleichgewichtskonstante des Innengleichgewichts der zweiten Komplexstufe ist nur wenig temperaturabhängig. Deshalb erhält man auch keine Deutung für die Widerstandszunahme bei Temperaturerhöhung, die bei diesem System ebenfalls beobachtet wird. Da bei $c_0 > 0.001$ M kein langsamer Effekt nachzuweisen ist, sollte Gleichung (53) den Amplitudenverlauf gut beschreiben. Damit ergeben sich aber etwa zehnmal niedrigere Werte der Assoziationskonstanten, während selbst beim Magnesiumazetat, wo Gleichung (53) sehr ungenau gilt, nur ein Unterschied von etwa Faktor Vier besteht.

Zinkchlorid in Methanol gelöst neigt stark zur Bildung von Polymeren der Art $(ZnCl_2)_n$.³¹⁾ Unter der Annahme, daß die Dimerisation des Zinkchlorids in den Mechanismus eingreift, sind die folgenden Fälle zu diskutieren:

Die Biskomplexbildung mit einer langsamen nachgelagerten Dimerisation kann sofort ausgeschlossen werden, da kein langsamer Relaxationseffekt zu beobachten ist, dessen Amplitude mit der Konzentration zunimmt.

Eine der Biskomplexbildung nachgelagerte schnelle Dimerisation führt zu Assoziationskonstanten k_2 , die sich höchstens um den Wert der Dissoziationskonstanten k_{-2} von den

in Tab. 16 für die einfache Biskomplexbildung angegebenen k_2 -Werten unterscheiden. Deshalb ist dieser Mechanismus ebenfalls auszuschließen.

Gegen die Dimerisation als zeitbestimmender Reaktion spricht, daß der Effekt noch bei Lösungen mit $c_0 < 10^{-4}$ M nachzuweisen ist. Er sollte mit sinkender Konzentration schnell verschwinden. Aus Gleichung (54) erhält man für den Amplitudenverlauf:

$$k_{-1} + (4+2\alpha) k_1 \cdot MX_2 = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1+s}{s} \right) \quad (60)$$

Dies widerspricht völlig den experimentellen Werten, und dieser Mechanismus scheidet aus.

Der Relaxationseffekt kann also mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Monokomplexbildung zurückgeführt werden. Dies wird durch ramanspektroskopische Messungen am Zinkchlorid in Methanol unterstützt, die das Vorliegen von Zinkionen in der Lösung bewiesen³¹⁾.

Die Kurvenanpassung $\frac{1}{\gamma} = f \sqrt{c_0}$ gelingt für diesen Mechanismus sehr gut (Abb. 11). Die dadurch ermittelten Assoziationskonstanten k_1 der ersten Komplexbildungsstufe sind ebenfalls in Tab. 16 enthalten. Die k_1 -Werte sind etwa um den Faktor Drei höher als die des Mangans. In Wasser sind die Solvataustauschgeschwindigkeiten etwa um den Faktor Zehn verschieden. Die Bestimmung des Methanolaustausches am Zinkion gelang bisher nicht. Die hier erhaltenen Assoziationskonstanten k_1 könnten dem Methanolaustausch entsprechen.

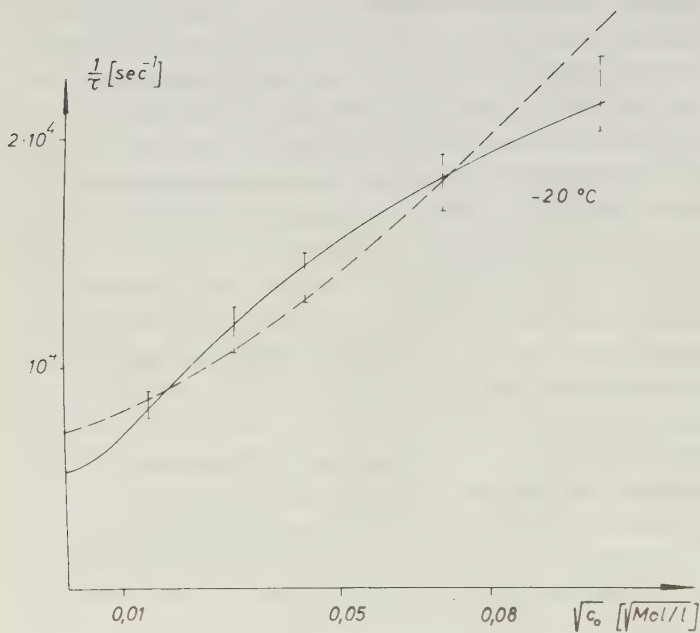


Abb. 11: Kurvenanpassung für ZnCl_2 bei
 $T = -20^\circ \text{C}$

Gestrichelte Kurve: Biskomplex-
 bildung

nicht unterbrochene
 Linie: Monokomplex-
 bildung

Tab. 15: Zinkchlorid in Methanol:

Relaxationszeiten in Mikrosekunden

Co (M)	γ		
	T = - 20 °C	T = - 10 °C	T = 0 °C
10^{-2}	46	25	12
$5 \cdot 10^{-3}$	58	28	12
$2 \cdot 10^{-3}$	70	38	16,5
10^{-3}	80	45	25
$5 \cdot 10^{-4}$	104	48	27
$2,5 \cdot 10^{-4}$	122	54	30

Tab. 16: Geschwindigkeitskonstanten.

Die Werte k_{-2} und k_2 sind für ausschließliche Biskomplexbildung, die Werte k_1 und k_{-1} für die Monokomplexbildung berechnet.

T	$k_{-1}(s^{-1})$	$k_1(s^{-1})$	$(k_{-2})(s^{-1})$	$(k_2)(s^{-1})$
0 °C	$2,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^4$	10^6
- 10 °C	$1,3 \cdot 10^4$	10^5	$1,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$
- 20 °C	$5,4 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$
$\Delta H^\ddagger(\text{kcal})$	10,3	11,5		
$\Delta S^\ddagger(\text{Cl})$	0	9		

Tab. 17: Zinkchlorid in Methanol:
Relaxationsamplituden

0 °C				
Co (M)	$\frac{1+s}{s}$	τ (μ sec)	$\frac{1}{\tau} \left(\frac{1+s}{1} \right)$	k_1+k_{-1} (sec ⁻¹)
10 ⁻²	1,9	12	1,6 · 10 ⁵	3 · 10 ⁵
10 ⁻³	2,3	25	1,1 · 10 ⁵	
- 10 °C				
10 ⁻²	2,10	25	8,5 · 10 ⁴	1,3 · 10 ⁵
5 · 10 ⁻³	2,15	28	7,6 · 10 ⁴	
2 · 10 ⁻³	2,6	38	7 · 10 ⁴	
10 ⁻³	3	44	6 · 10 ⁴	
- 20 °C				
2 · 10 ⁻³	3,6	70	5,2 · 10 ⁴	6,2 · 10 ⁴

Tab. 17 zeigt ein bemerkenswertes Ergebnis: Die Werte $\frac{1}{\tau} \left(\frac{s+1}{s} \right)$ sind konzentrationsabhängig, stimmen aber innerhalb des Faktors Zwei mit der Summe ($k_1 + k_{-1}$) überein, obwohl Gleichung (59) die Amplitudenverhältnisse beschreiben sollte. Aus dieser Gleichung erhält man aber auch die Erklärung hierfür: Mit $\alpha \rightarrow 0$ verschwindet die Amplitude des Biskomplexes. In diesem Fall beginnt Gleichung (54) wieder, den Amplituden-

verlauf zu beschreiben. Der Wert von α läßt sich folgendermaßen abschätzen: Das Reaktionsvolumen ΔV_2 ist größer als Null, da eine Ionenassoziation stattfindet. Ebenso ist die Reaktionsenthalpie der Biskomplexbildung positiv, da nur hiermit die Widerstandszunahme mit steigender Temperatur zu erklären ist. Für Methanol gilt:

$$\Delta G_j = \Delta V_i - 2,6 \frac{\text{cm}^3}{\text{kcal}} \Delta H_j \quad (61)$$

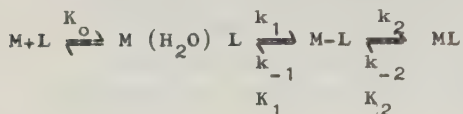
Auf diese Weise ist es leicht möglich, daß man $\Delta G_2 \approx 0$ und damit $\alpha \approx 0$ erhält.

Gleichung (53) ergibt beim Magnesiumazetat etwa viermal niedrigere Assoziationskonstanten, beim Zinkchlorid beträgt der Unterschied nur den Faktor Zwei. Wenn man berücksichtigt, daß die Reaktionsenthalpie der Biskomplexbildung des Magnesiumazetats etwa Null sein sollte, erhält man eine gute Übereinstimmung des Amplitudenverlaufes der beiden Systeme. Dies läßt auch auf den gleichen Mechanismus schließen.

5. Untersuchung der Chelatbildung in wässrigen Lösungen des Magnesiummalonates und des Magnesiumtartrates

Die Chelatbildung zweiwertiger Kationen in wässriger Lösung ist in vielen Fällen mit der Monokomplexbildung von (2-1)-Elektrolyten in Methanol zu vergleichen. Die Reaktion der solvatisierten Ionen zum Außenkomplex erfolgt diffusionskontrolliert. Der Wert der Außengleichgewichtskonstanten K_o von (2-2)-Elektrolyten in Wasser beträgt nach der Fuoss-Theorie etwa 70 l/mol. Dieser Wert ist mit dem für 2-1-Elektrolyte in methanolischer Lösung vergleichbar. Der Außenkomplex reagiert weiter

zu Innenkomplex und Chelat, wie es der folgende Reaktionsmechanismus zeigt:

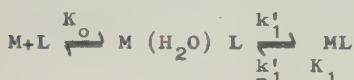


Die Chelatbildung ist natürlich nur möglich, wenn der Ligand L mindestens zweizähnig ist. Die Untersuchungen am Nickel haben gezeigt, daß hier Glutarat und Succinat nicht als Chelate vorliegen. Es wurde immer nur ein Relaxationseffekt gefunden, der dem ersten Innengleichgewicht zuzuordnen war. Analoge Untersuchungen wurden mit dem Stoßrohr an wässrigen Lösungen der Succinate und Glutarate des Magnesiums und des Kobalts durchgeführt. Es wurde dabei in keinem Fall ein Relaxationseffekt gefunden. Die zu erwartenden Relaxationszeiten liegen im Bereich weniger Mikrosekunden. Ein Relaxationseffekt wird in diesem Bereich nur dann sicher erkannt, wenn die langsame Amplitude mindestens zwanzig Prozent des Gesamteffektes ausmacht. Gleichung (52) gestattet es nun, einen oberen Wert der ersten Innengleichgewichtskonstanten abzuschätzen. Man erhält $K_1 < 0,2$.

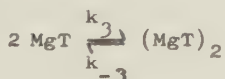
Magnesiummalonat und Magnesiumtartrat zeigen deutliche Relaxationseffekte, wie auch die entsprechenden Nickel- und Kobaltsalze^{13), 14)}. Die Relaxationszeiten sind in Tab. 18 angegeben. Während beim Magnesiummalonat mit Sicherheit nur ein Relaxationseffekt nachgewiesen werden konnte, trat beim Magnesiumtartrat im Konzentrationsbereich $c_0 \gg 0,05$ M noch ein zweiter, langsamer Effekt auf.

Unter der Annahme, daß die Innengleichgewichtskonstante K_1 des Magnesiummalonates und des Magnesiumtartrates nicht größer sind als die des Glutarates oder des

Succinates, ist die Auswertung nach dem Chelatmechanismus möglich. Die Annahme stützt sich auf die Tatsache, daß beide Systeme keinen schnellen Effekt zeigen, und auf die Ergebnisse der Untersuchungen der Nickelchelate. Das erste Innengleichgewicht kann dann vernachlässigt werden, da $K_2 = ML/M-L \gg 1$. Man erhält das folgende einfache Reaktionsschema:



Die Zuordnung des im hohen Konzentrationsbereich auftretenden langsamen Effektes beim Magnesiumtartrat gelingt nicht ohne Schwierigkeiten. Da nur eine schwach ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit gemessen wird, ist durch Variation der Konzentration keine weitere Aussage zu erhalten. Allerdings spricht die Tatsache, daß γ_1 und γ_2 genauso gegeneinander abgestuft sind, wie es beim Nickeltartrat beobachtet wurde, und wo eine exakte Analyse des Reaktionsschemas möglich war³²⁾, für das Vorliegen des folgenden Dimerisationsgleichgewichtes:



Gleichung (45) beschreibt den Konzentrationsverlauf der schnellen Relaxationszeit für beide Systeme. (Es ist zu beachten, daß man statt f^{++} das Quadrat $f^{\pm 2}$ verwendet.) Für die langsame Zeit des Tartrates erhält man:

$$\frac{1}{\gamma_3} = k_{-3} + \frac{4 k_3 MgT}{1 + \frac{1}{2 K_1 \cdot Mg}} \quad (62)$$

Die Auswertung erfolgt wieder durch Anpassung der theoretischen Kurve $1/\gamma = f(\sqrt{c_0})$ an die Meßpunkte. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 angegeben.

Tab. 18: Relaxationszeiten der Magnesiumchelate in
Mikrosekunden. T = 20 °C

Co(M)	Malonat	Tartrat	
	τ	τ_1	τ_2
0,1	20	20	800
0,05	25	25	800
0,01	40	30	
0,005	52	35	
0,001	75		
0,0005	100		

Tab. 19: Geschwindigkeitskonstanten der Magnesiumchelate

	$K_o \left(\frac{1}{\text{Mol}}\right)$	K_1	$k_1' (s^{-1})$	$k_{-1}' (s^{-1})$	K_1'	$k_{-2}' (s^{-1})$
M	60	<0,2	$9 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^3$	11	-
T	60	<0,2	$1,6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$	5	$1,2 \cdot 10^3$

M = Malonat

T = Tartrat

Ohne Schwierigkeiten gelingt die Amplitudenanalyse dieser Systeme. Das Reaktionsvolumen der Außenkomplexbildung ist wie bei allen Ionenassoziationen größer als Null. Das Reaktionsvolumen der Chelatbildung und der Dimerisation ist wesentlich kleiner. Eine Änderung der Leitfähigkeit ist nur mit der Außenkomplexbildung verbunden, da die assoziierten Spezies keine Leitfähigkeit mehr aufweisen. Die Dimerisation verläuft gegen die

anderen Reaktionen sehr langsam. Deshalb beschreibt Gleichung (53) für beide Systeme und im ganzen Konzentrationsbereich das Verhältnis der langsamen Amplitude zur zeitlich nicht mehr aufzulösenden schnellen Voramplitude. Da die Außenkomplexbkonstante K_0 in Wasser geringere Werte annimmt als die in Methanol, tritt die schnelle Amplitude erst bei höherer Konzentration auf. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt für beide Systeme diese Amplitudenanalyse mit den kinetischen Messungen überein; es ist jedoch der physikalische Effekt zu berücksichtigen.

Während der Konzentrationsverlauf der schnellen Zeit des Tartrates keine Aussagen über den Mechanismus gestattet, gibt die Amplitudenbetrachtung weiterreichende Aussagen. Ist l' die Amplitude des ganz langsamen Effektes und s' die schnelle Voramplitude, die sich nun aus der zeitlich nicht mehr aufzulösenden Voramplitude und der jetzt schnellen Chelatbildung zusammensetzt, erhält man, wenn man die beiden schnellen Reaktionen thermodynamisch zu einer einzigen nach dem Schema $M+L \rightleftharpoons ML$ zusammenfaßt, nach kurzer Rechnung aus Gleichung (54):

$$k_3 \cdot \left(1 + (4+2\alpha) K_3 \cdot MgT\right) = \frac{1}{\gamma} \frac{s' + l'}{s'} \quad (63)$$

Aus (62) und (63) erhält man (64):

$$\frac{s'}{s' + l'} = \frac{1 + \frac{4K_3 MgT}{1 + \frac{1}{2K_1 Mg}}}{1 + (4+2\alpha) K_3 \cdot MgT} \quad (64)$$

Die ganz langsame Amplitude l verschwindet bei sinkender Konzentration sehr schnell. Sie tritt um so mehr auf, je größer die Dimerisationskonstante K_3 ist. Dies

entspricht voll dem experimentell gefundenen Amplitudenverlauf. Mit genauen Amplitudenmessungen ist es nun möglich, durch Variation von K_3 die theoretischen Kurven (63) und (64) den experimentellen Werten genau anzupassen. Wenn sich dann der Mechanismus noch als gültig erweist, erhält man die Gleichgewichtskonstante K_3 mit wesentlich höherer Genauigkeit als bei der Auswertung nur des Konzentrationsverlaufes der langsamen Relaxationszeit τ_3 . Da die Bestimmung von k_{-3} wegen der geringen Konzentrationsabhängigkeit ohne Schwierigkeiten möglich ist, ist mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_3 auch die Bildungskonstante k_3 bekannt. Dies zeigt deutlich den Nutzen der Amplitudenbetrachtungen.

Die Messungen zeigen, daß beim Magnesiumion in wässriger Lösung eine Carboxylatgruppe schwächer gebunden ist als ein Wassermolekül, während dies beim Nickel(2)-Ion umgekehrt ist.

VI. Diskussion

Zur Aufklärung der Kinetik der in dieser Arbeit untersuchten Systeme erwiesen sich Amplitudenbetrachtungen als besonders hilfreich. Es konnte gezeigt werden, daß im allgemeinen nur die zeitlich nicht mehr aufzulösenden schnellen Voramplituden, die bei sehr geringen Konzentrationen auftreten, dem physikalischen Effekt zuzuschreiben sind. Selbst im Lösungsmittel Wasser trat er bei der Untersuchung der Chelate erst im Konzentrationsbereich unter 0.01 M deutlich auf. Allgemein gilt, daß der physikalische Effekt bei zunehmender Konzentration um so eher verschwindet, je größer die Gleichgewichtskonstanten des zu untersuchenden Systems sind.

Bei Relaxationsmessungen zur Aufklärung der Komplexbildung in den Lösungsmitteln Acetonitril und Dimethylsulfoxid treten trotz relativ geringer Biskomplexbilddungsgleichgewichtskonstanten häufig im höheren Konzentrationsbereich sehr große Voramplituden bei gegenläufigem langsamen Effekt auf. Dies wurde bisher als physikalischer Effekt gedeutet. Die Amplitudenbetrachtung stellt diese Deutung in Frage.

Der physikalische Effekt ist in guter Näherung konzentrationsunabhängig. Die chemische Gesamtamplitude nimmt bei schwachen Komplexen schnell mit sinkender Konzentration ab. Wenn nun der physikalische Effekt bereits bei hoher Konzentration den chemischen übersteigt, müßte bei niedrigerer Konzentration die Amplitude des langsamen Prozesses bei jedem beliebigen Mechanismus im Verhältnis zur schnellen Gesamtamplitude schnell so stark abnehmen, daß sie nicht mehr nachzuweisen ist. Dies scheint nicht den tatsächlichen Verhältnissen zu entsprechen. Der

schnelle Effekt müßte dann chemischen Reaktionen zuzuschreiben sein.

Wenn man alle Teilreaktionen eines Systems so formuliert, daß bei zunehmender Reaktionslaufzahl f_i die Leitfähigkeit steigt oder konstant bleibt, sind Amplituden mit unterschiedlichen Vorzeichen möglich, wenn mindestens einer der die anfängliche Gleichgewichtsverschiebung bewirkenden ΔG_j -Werte ein von den anderen verschiedenes Vorzeichen besitzt. Bei stark endothermen Gleichgewichten kann ΔG_j negative Werte annehmen, selbst wenn das Reaktionsvolumen positiv sein sollte. Betrachtet man beispielsweise die Mono- oder die Biskomplexbildung nach dem Assoziationsmechanismus, erkennt man sofort aus Gleichung (52) und (53), daß die Amplituden stets gegenläufig sind, wenn $\alpha > -1$. Bei höherer Konzentration nimmt dann die langsame Amplitude im Verhältnis zur schnelleren wie im Fall $\alpha > 0$ ab. Diese Verhältnisse sind bei der Biskomplexbildung mit größerer Wahrscheinlichkeit zu beobachten, da das Reaktionsvolumen der Außenkomplexbildung der ersten Stufe in jedem Fall größer ist als das der zweiten Stufe. Die Reaktionsenthalpie der Biskomplexbildung aus dem Außengleichgewicht kann so stark positiv sein, daß $\Delta G_1 < -\Delta G_2$. Dann ist $\alpha < -1$ und man erhält gegenläufige Amplituden. Die experimentelle Prüfung dieser Behauptung bringt bei jedem Ergebnis wertvolle Hinweise über Kinetik und Thermodynamik der Komplexbildung in diesen Lösungsmitteln.

Die Bestimmung genauer Amplitudenverhältnisse ist nur möglich, wenn auf dem Oszillographenbild Anfangswert, schnelle Voramplitude und Endwert des Signals genau zu unterscheiden sind. Bei Druckanstiegszeiten, die mit den Relaxationszeiten vergleichbar sind, erhält man erhöhte schnelle Amplituden. Deshalb ist zur genauen

Analyse eine mindestens zehnmal höhere Zeitauflösung der Apparatur erforderlich als die zur Bestimmung der Relaxationszeit erforderliche. Die hier entwickelte Stoßwellenapparatur gestattet die Bestimmung der Amplitudenverhältnisse für Zeitkonstanten ab zehn Mikrosekunden. Mit Hilfe der Drucksprungapparatur ist dies erst für Relaxationszeiten ab 2,5 msec möglich. Im Bereich 10 bis 2500 msec ist hierfür die Stoßwellenapparatur bestens geeignet.

Die Amplitudenbetrachtungen in dieser Arbeit berücksichtigen Reaktionsschemata, bei denen die zu erwartenden Relaxationszeiten sehr verschieden, die Auslenkungen aus dem ursprünglichen Gleichgewichtszustand für die einzelnen Schritte jedoch vergleichbar sind, da diese Verhältnisse den untersuchten Systemen mit relativ geringen Komplexkonstanten entsprachen. Einfache Zusammenhänge erhält man auch, wenn Relaxationszeiten zwar nur wenig verschieden sind, die f_j -Werte sich aber sehr stark unterscheiden, wie es bei der Untersuchung sehr starker Komplexe zu finden ist³³⁾. In diesen Fällen ist in bestimmten Konzentrationsbereichen jeweils nur eine Relaxationszeit zu beobachten. Weitere Arbeiten mit Amplitudenberechnungen von Relaxationsprozessen sind bereits veröffentlicht. Für Zweistufengleichgewichte ist die von D. Thusius zu erwähnen³⁴⁾. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Amplitudenberechnung mit Hilfe der Transformationsmatrizen und der Reaktionslaufzahlen für ein allgemeines Reaktionsschema mit stark abgestuften Austauschgeschwindigkeiten zu übersichtlichen und schnell zu berechnenden Ergebnissen führt.

Die Kinetik aller in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist stark von einem mit Sicherheit nachgewiesenen Außengleichgewicht beeinflusst, während Gleichgewichte dieser

Art bei den meisten Untersuchungen von Komplexverbindungen nicht berücksichtigt oder vernachlässigt werden. Der Grund liegt darin, daß in diesen Arbeiten durchwegs so starke Komplexe vorlagen, daß die Innengleichgewichtskonstanten sehr viel größer als Eins waren. Dann liegt natürlich der Außenkomplex nur noch in verschwindender Konzentration vor und kann vernachlässigt werden. Allerdings sind über die Außengleichgewichte nur sehr wenig experimentelle Ergebnisse bekannt. Durch thermodynamische Messungen ist es in keinem Fall möglich, das Außengleichgewicht vom Innengleichgewicht zu trennen. Deshalb wurden Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten K_0 bisher immer an Lösungen von völlig dissoziierten symmetrischen Elektrolyten, wie zum Beispiel Alkalimetall-Perchloraten in Wasser oder Methanol vorgenommen. Die experimentelle Ermittlung der Assoziationskonstanten von (2-1)-Elektrolyten in Methanol steht bisher aus, da die Bestimmung derart geringer Komplexkonstanten mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, wenn man auf thermodynamische Methoden angewiesen ist. Die Fuoss-Theorie führt zwar zu brauchbaren Näherungen, die ungenaue Kenntnis der benötigten Parameter gestaltet ihre Anwendung problematisch, und experimentelle Nachprüfungen sind auf jeden Fall von Interesse. Da das Außengleichgewicht die Kinetik schwacher Komplexe stark beeinflusst, können die vorliegenden Messungen auch zur Bestimmung von K_0 dienen, da es hier ohne weiteres möglich ist, Innen- und Außengleichgewicht zu trennen. Bei einfacher Monokomplexbildung gestattet es die Amplitudenanalyse, ohne Kenntnis von Außengleichgewichtskonstante und der Aktivitätskoeffizienten die Assoziationskonstante bei bekannter Dissoziationskonstante zu ermitteln. Die Dissoziationskonstante wird ohne weiteres aus dem Achsenabschnitt bei $c_0 = 0$ abgelesen. Kennt man nun die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{Th} , erhält man

über die Beziehung $K_{Th} = K_o (1 + K_1)$ genaue Außengleichgewichtskonstanten. Allerdings ist es dann notwendig, den Wert des Koeffizienten α der Gleichung (52) und (53) zu ermitteln, um die Fehlergrenzen genügend zu verringern. Als zweite und weniger genaue Möglichkeit zur K_o -Bestimmung dient das Verfahren, bei bekanntem Innengleichgewicht die Kurven $1/\tau = f \sqrt{c_o}$ durch Variation der Außengleichgewichtskonstanten den Meßpunkten anzupassen. Wegen der großen Fehlergrenzen wurde auf dieses Verfahren verzichtet, da innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung der einmal durch Anpassung der theoretischen Kurven an die Meßpunkte und dann durch Amplitudenbetrachtung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten besteht.

Mit genauen Werten der schnellen vorgelagerten Gleichgewichtskonstanten - es ist dabei gleichgültig, ob es sich um ein Außen- oder Innengleichgewicht handelt - können einige interessante Fragen geklärt werden. In dieser Arbeit wurden beispielsweise für alle Kationen die gleiche Außengleichgewichtskonstante verwendet. Es ist zu prüfen, wieweit diese Annahme zutrifft. Außerdem ist eine möglicherweise vorliegende Abhängigkeit der K_o -Werte vom Anion noch nicht untersucht. Von höchstem Interesse ist die Kenntnis genauer Vergleichgewichtskonstanten K'_o bei der Untersuchung der Chelatbildung. Ist der Zahlenwert von K'_o gleich dem von K_o , ist entweder das erste Innengleichgewicht zu vernachlässigen, oder die Bildung des ersten Innenkomplexes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Chelatbildung. Findet man $K'_o \neq K_o$, liegt der erste Innenkomplex mit Sicherheit in entsprechender Konzentration vor, und seine Bildungs- und Zerfallsreaktion erfolgt gegen die Chelatbildung sehr schnell.

Vergleicht man die in dieser Arbeit erhaltenen Assoziationskonstanten der ersten Komplexbildungsstufe k_1 mit den aus Kernresonanzmessungen erhaltenen Solvataustauschgeschwindigkeitskonstanten k_o , findet man stets $k_1 > k_o$. Tab. 20 stellt diese Wertepaare der einzelnen Komplexe gegenüber. Es sind darin auch Messungen von H. Woyke³⁰⁾ enthalten, die zu gleichen Ergebnissen führten.

Die Differenz zwischen Assoziationskonstante k_1 und Solvataustauschgeschwindigkeitskonstante k_o steigt vom Chlorid zum Azetat. Ähnliche Ergebnisse fand F. Dickert bei der Untersuchung von Nickelsalzen der Halogenessigsäuren in Methanol²⁹⁾. Es wurde diskutiert, ob induktive Effekte die Außengleichgewichtskonstanten verändern, oder ob der Solvataustausch beschleunigt verläuft. Zur Prüfung dieser Frage wurden nun die Relaxationsamplituden des Eisentrifluor- und Trichlorazetats untersucht (Tab. 21). Innerhalb der Fehlergrenzen besteht wiederum Übereinstimmung zwischen den durch Anpassung der Funktion $1/\gamma = f(\sqrt{v_o})$ an die Meßpunkte und den aus der Amplitudenanalyse erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten. Dies bedeutet, daß innerhalb der Fehlergrenzen das Außengleichgewicht unverändert bleibt. Es sind zur genauen Klärung dieser Frage noch Messungen an mehr Systemen mit verschiedenen Anionen notwendig.

Nimmt man an, die Solvataustauschkonstante K_o bleibt bei Variation des Anions unverändert, muß entweder der Solvataustausch beschleunigt erfolgen, oder die Wahrscheinlichkeit, mit der pro Abspaltung eines Solvatmoleküls aus der innersten Hülle ein Ligand eintritt, ändert sich bei Variation der Anionen. Vielleicht kann diese Frage mit Hilfe von Kernresonanzmessungen geklärt werden.

Tab. 20: Vergleich der Assoziationskonstanten k_1 der Monokomplexe mit den Solvataustauschkonstanten k_o bei 21 °C

TFA = Trifluorazetat, TC1A = Trichlorazetat, A = Azetat

	MnCl ⁺	FeCl ⁺	FeTFA ⁺	FeTC1A ⁺	CoCl ⁺	MgTFA ⁺⁺	MgA ⁺⁺
k_o	$3,2 \cdot 10^5$		$3,3 \cdot 10^4$		$1,1 \cdot 10^4$		$2,5 \cdot 10^3$
k_1	$3,5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$
* T = 20 °C							

Tab. 21: Relaxationsamplitudenverhältnisse beim Eisen-trifluor- und Eisentrichlorazetat in Methanol

τ in Mikrosekunden, Geschwindigkeitskonstanten in sec⁻¹

	c_o (M)	$\frac{1+s}{s}$	$1/\tau$	$1/\tau$	$(\frac{1+s}{s}) (k_1+k_{-1}) (s^{-1})$
	10^{-2}	2,5	15	$17 \cdot 10^4$	
31°C					$16,2 \cdot 10^4$
	$5 \cdot 10^{-3}$	3	16	$18,5 \cdot 10^4$	
FeTFA ⁺					
	10^{-2}	2,5	30	$8,3 \cdot 10^4$	
21°C					$8,6 \cdot 10^4$
	$5 \cdot 10^{-3}$	3,6	34	$10,5 \cdot 10^4$	
31°C	10^{-2}	2,1	12,5	$1,7 \cdot 10^5$	$1,73 \cdot 10^4$
FeTC1A ⁺ 21°C	10^{-2}	2,5	24,5	10^5	$8,4 \cdot 10^4$
1°C	10^{-2}	3	47	$6,5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$

Schließlich sei noch auf einen interessanten Zusammenhang hingewiesen. Trägt man die Aktivierungsparameter des Solvataustausches und die der Anionabspaltung in einem Diagramm $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ gegeneinander auf, findet man sowohl für den Solvataustausch als auch für die Dissoziation, daß die jeweiligen Wertepaare $\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ innerhalb der Fehlergrenzen auf einer einzigen Geraden liegen (Abb. 12). Trotz der großen Fehlergrenzen bei der Bestimmung der Aktivierungsenthalpie konnte dieser Zusammenhang für die Dissoziation angegeben werden. Der Grund liegt darin, daß die Steigung der Fehlerbalken und die Steigung der linearen Beziehung fast gleich sind. Um die Abbildung übersichtlich zu gestalten, wurde darin auf die Einzeichnung der Fehlerbalken verzichtet. Es ist nun zu beachten, daß die Punkte längs der Geraden um $\pm 1,5$ kcal variieren können.

Die Deutung dieses Zusammenhangs für den Solvataustausch wurde von Caldin und Benetto²¹⁾, die Deutung beider Effekte von H. Hoffmann versucht³⁵⁾. Beziehungen dieser Art weisen darauf hin, daß die verschiedenen Reaktionen exakt nach dem gleichen Mechanismus verlaufen.

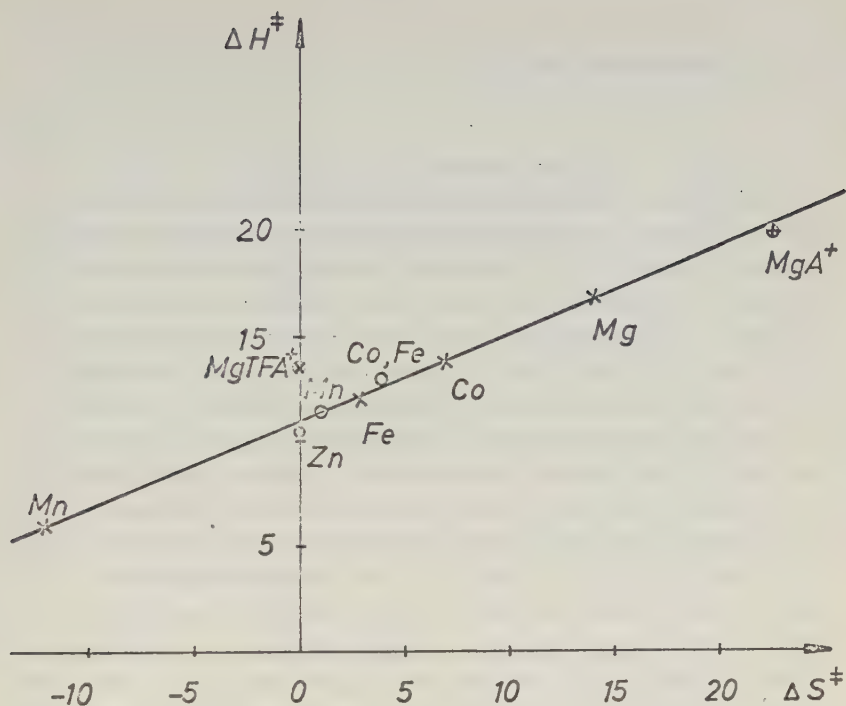


Abb. 12: Aktivierungsparameter des Methanolaustausches und der Anionabspaltung der Monokomplexe

- x Methanolaustausch
- o Chloridabspaltung
- ⊕ Azetatabspaltung
- ⊙ Trifluorazetatabspaltung

VII. Zusammenfassung

Es wurde eine Stoßwellenapparatur entwickelt, die es gestattet, in Flüssigkeiten Relaxationsvorgänge zu verfolgen, deren Zeitkonstanten zwischen einer Mikrosekunde und etwa drei Millisekunden liegen. Diese Apparatur besteht im Prinzip aus einem genau senkrecht stehenden Stoßrohr für Gasstoßwellen, dessen unteres Ende eine in das Rohr gefüllte Flüssigkeitssäule bildet. Eine an der Flüssigkeitsoberfläche reflektierte Gasstoßwelle erzeugt in der Flüssigkeit rechteckförmige Druckimpulse. Die Anstiegszeit des ersten Impulses ist durch die Dicke der untersuchten Schicht in der am unteren Ende angebrachten Meßzelle und durch die Schallgeschwindigkeit im flüssigen Medium bestimmt. Die Höhe des Drucksprungs ist von den Eigenschaften des flüssigen Mediums unabhängig und beträgt bis über hundert Atmosphären. Dadurch können chemische Gleichgewichte verschoben werden. Es gelingt, die Geschwindigkeit zu verfolgen, mit der sich das System dem neuen Gleichgewichtszustand nähert.

Diese Apparatur diente mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle zur Untersuchung der Komplexbildung einiger zweiwertiger Kationen im Mikrosekundenbereich.

Es konnte gezeigt werden, daß die in Methanol gelösten Metall-2-Chloride der Elemente Mangan, Eisen und Kobalt im Konzentrationsbereich $c_0 < 0.03$ M nur als Monokomplexe vorliegen. Diese sind teilweise dissoziiert. Mechanismus und Geschwindigkeitskonstanten der Monokomplexbildung konnten bestimmt werden: Die Monokomplexbildung verläuft nach dem allgemeinen Assoziationsmechanismus über ein vorgelagertes Außengleichgewicht. Die Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation sind mit den aus Kernresonanz-

messungen erhaltenen Solvataustauschgeschwindigkeitskonstanten vergleichbar. Das Außengleichgewicht greift bei diesen schwachen Komplexen stark in den Mechanismus ein.

Zur Auswertung wurde eine Methode angegeben, die bei stark verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsschritte leicht die Relaxationsamplitudenberechnung erlaubt. Mit Hilfe der Amplitudenverhältnisse und der Relaxationszeiten konnten ohne weitere Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten und der Außengleichgewichtskonstanten die Geschwindigkeitskonstanten der Innenkomplexbildung ermittelt werden. Es zeigte sich, daß die experimentell zu ermittelnden Werte der Außengleichgewichtskonstanten innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der Fuoss-Theorie erhaltenen Werten übereinstimmen.

Analog verhielt sich das Magnesiumtrifluoracetat in Methanol. Beim Magnesiumacetat in Methanol wurden beide Komplexstufen gefunden. Die Untersuchung des Zinkchlorids ergab mit hoher Wahrscheinlichkeit, daß ebenfalls die Bildung der ersten Stufe gemessen wurde.

Die Aktivierungsparameter der Anionabspaltung aller in Methanol untersuchten Systeme liegen innerhalb der Fehlergrenzen auf einer bereits früher für den Methanolaustausch gefundenen Geraden.

Schließlich wurden noch Magnesiummalonat und Magnesiumtartrat in Wasser untersucht, da der Mechanismus dieser Chelatbildung sehr ähnlich der Monokomplexbildung von (2-1)-Systemen in Methanol verläuft. Es wurde gefunden, daß eine Carboxylgruppe schwächer als ein Wassermolekül in der innersten Koordinationssphäre des Magnesiumions gebunden ist.

Literaturverzeichnis

- (1) H. Strehlow und M. Becker, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 63, 457 (1959).
- (2) F. Eggers, Acustica 19, 323 (1967/68).
- (3) G. Czerlinski und M. Eigen, Z. Elektrochem. 63, 652 (1959).
- (4) G. Ilgenfritz, Dissertation (Göttingen 1966).
- (5) A. Jost, Dissertation (Göttingen 1966).
- (6) H. Hoffmann und E. Yeager, Rev. sci. Instruments 39, 1151 (1968).
- (7) H. Hoffmann und K. Pauli, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1052 (1966).
- (8) W. Eisenmenger, Acustica 14, 189 (1964).
- (9) F. A. Flook und D. F. Hornig, J. chem. Phys. 23, 816 (1955).
- (10) R. G. Pearson und P. Ellgen, Inorg. Chem. 9, 1009 (1970).
- (11) F. Dickert, H. Hoffmann und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 500 (1970).
- (12) M. Eigen und R. G. Wilkins, Mechanism of Inorganic Reactions, R. F. Gould, Ed., Advances Chem. Ser. No. 49, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C. 1965.
- (13) U. Nickel, Dissertation (Erlangen 1969).
- (14) K. Pauli, Dissertation (Erlangen 1972).
- (15) B. Riemann, Abhandl. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Klasse 8, 43 (1860).
- (16) H. Hugoniot, J. école polytech. (Paris) 38, 3 (1877).
- (17) H. Oertel, Stoßrohre, Springer-Verlag Wien - New York (1966).
- (18) E. F. Greene und J. P. Toennies, Chemische Reaktionen in Stoßwellen, Steinkopf-Verlag Darmstadt (1959).

- (19) M. Eigen und L. de Maeyer, *Technique of Organic Chemistry* 8, 2 (1963).
- (20) G. W. Castellan, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 75, 899 (1963).
- (21) H. P. Benetto und E. F. Caldin, *J. chem. Soc. (A)*, 2198 (1971).
- (22) G. Macri und S. Petrucci, *Inorg. Chem.* 9, 1009 (1970).
- (23) M. Eigen und K. Tamm, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 66, 93 (1962).
- (24) R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 5059 (1958).
- (25) I. T. Ojima, *J. chem. Phys.* 60, 754 (1956).
- (26) Z. Luz und S. Meiboom, *J. chem. Phys.* 40, 1058 (1964).
- (27) F. W. Breivogel, *J. chem. Phys.* 51, 445 (1969).
- (28) S. Nakamura und S. Meiboom, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1765 (1967).
- (29) F. Dickert und R. Wank, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 76, 1028 (1972).
- (30) G. Woyke, *Diplomarbeit* (Erlangen 1972).
- (31) Z. Keçki, *Spektrochim. Acta* 18, 1165 (1962).
- (32) H. Hoffmann und U. Nickel, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 72, 1096 (1968).
- (33) R. Winkler, *Dissertation* (Göttingen 1969).
- (34) D. Thusius, *J. Amer. chem. Soc.* 94 : 2, 356 (1972).
- (35) P. Fischer, H. Hoffmann und G. Platz, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 76, 1060 (1972).

Lebenslauf

Geb. 22. 3. 1942 in Nürnberg

Volksschule: Sept. 1948 bis 1953 in Nürnberg

Martin- Behaim- Oberrealschule Nürnberg vom Sept. 1953 bis zum Abitur im Juli 1962

Beginn des Chemiestudiums im Wintersemester 1962/63 an der Universität Erlangen

Dort Diplomvorprüfung im Dezember 1964

und Diplomhauptprüfung im Mai 1967

Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie I bei Prof. Dr. Jaenicke bis Juli 1968



Buchdruckerei Ludwig Müller - 852 Erlangen, Fahrstraße 5